DIE TEMPERATURINDUZIERTE KRISTALLISATION VON NATURKAUTSCHUK

KINETIK UND SCHMELZVERHALTEN VON ISOTROPEN UND ORIENTIERTEN SYSTEMEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

WOLFGANG SIETZ
aus Oldenburg i.O.

Marburg/Lahn 1977

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

DIE TEMPERATURINDUZIERTE KRISTALLISATION VON NATURKAUTSCHUK

KINETIK UND SCHMELZVERHALTEN VON ISOTROPEN UND ORIENTIERTEN SYSTEMEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim
Fachbereich Physikalische Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

WOLFGANG SIETZ

aus Oldenburg i.O.

Marburg/Lahn 1977

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als

Dissertation angenommen am	11.2.1977
Tag der mündlichen Prüfung	18.2.1977
Berichterstatter:	Prof.Dr. F.H. Müller
Mitberichterstatter:	Prof.Dr. W. Ruland

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1973 bis 1976 im Fachbereich Physikalische Chemie, Bereich Polymere, der Philipps-Universität Marburg/Lahn durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. F. H. Müller für die Förderung dieser Arbeit durch zahlreiche Anregungen und ständige Diskussionsbereitschaft.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. D. Göritz für die wertvollen Ratschläge und anregenden Diskussionen.

Mein Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln.

Der Firma Farbenfabriken BAYER AG. sei für die Herstellung der Proben verbindlichst gedankt.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555627_0066

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Proben und Apparatives	4
2.1	Proben	4
2.2	Differentialkalorimetrische Messungen	5
2.2.1	Apparatur, Eichung und Empfindlichkeit	5
2.2.2	Messung von verstreckt gehaltenen Proben	5
2.2.3	Kühlung und Einbringen der Proben in das Kalorimeter	7
2.3	Verstreckungskalorimetrische Messungen	8
2.4	Röntgenmessungen	10
2.5	Thermomechanische Messungen	12
3.	Kristallisationskinetik	13
3.1	DSC-Messungen und Ergebnisse	13
3.1.1	Kristallisationsisothermen	13
3.1.2	Endkristallisationsgrad	15
3.2	Auswertung nach Avrami	19
3.3	Diskussion	24
4.	Untersuchung der Doppelpeakstruktur der Schmelzendothermen	29
4.1	Versuch der Aufteilung in zwei Anteile	29
4.2	Mögliche Gründe für einen Doppelpeak	34
4.2.1	Allgemeines Auftreten von Mehrfachschmelzpeaks	34
4.2.2	Untersuchung der Rekristallisationsmöglichkeit bei Naturkautschuk	35
4.2.3	Arbeitshypothese: gestrecktkettige Kristalle und Faltenkristalle	38

Seite

4.3 Untersuchung des Schmelzverhaltens 39

4.3.1 Einfluß des Vernetzungsgrades 39

4.3.2 Einfluß des Orientierungsgrades 41

4.4 Diskussion 44

5. Schrumpfmessungen 50

5.1 DSC-Messungen 50

5.2 Thermomechanische Messungen 52

5.3 Diskussion 55

6. Verstrecken der kristallisierten Proben 57

6.1 Röntgenmessungen 57

6.2 Verstreckungskalorimetrische Messungen 63

6.3 Diskussion 67

7. Zusammenfassung 70

8. Literaturverzeichnis 72

1. Einleitung und Problemstellung

Die Kristallisation von Polymeren bei Orientierung läuft nach heutigem Erkenntnisstand in zwei Arten ab, der dehnungsinduzierten und der temperaturinduzierten Kristallisation (1,2). Die Kristallisationskinetik des dehnungsinduzierten Anteils wurde am Beispiel des Naturkautschuk bereits ausführlich untersucht (1, 3–11). Thema dieser Arbeit ist die Kinetik und weitere Details der temperaturinduzierten Kristallisation, ebenfalls untersucht am Naturkautschuk - orientiert und isotrop -, und zwar mit kalorimetrischen Methoden. Weitere Untersuchungen ergänzen diese Messungen und führen zu Aussagen über die bei der Kristallisation gebildete Struktur.

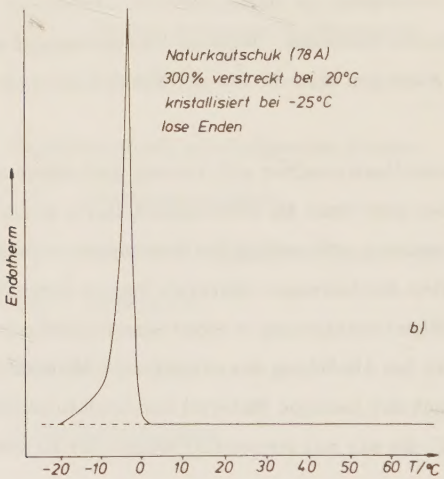
Die Aufteilung in zwei Kristallisationsarten soll vorweg noch näher erläutert werden: Wir unterscheiden zum einen die dehnungsinduzierte Kristallisation (stress-induced crystallization). Sie erfolgt bei Temperaturen in der Nähe und oberhalb des Schmelzpunktes des isotropen Materials und ist durch Abnahme der Konformationsentropie infolge Orientierung in einer Schmelzpunktserhöhung begründet. Zum anderen tritt bei Abkühlung des orientierten Materials auf Temperaturbereiche, in denen auch das isotrope Material merklich kristallisiert, eine weitere Kristallisation auf, die wir mit temperaturinduzierter Kristallisation bezeichnen.

Hieraus ergeben sich beim Aufschmelzen zwei getrennte Bereiche dann - und nur dann -, wenn während des Schmelzens die Verstreckung, d.h. die Orientierung, aufrechterhalten wird. Abbildung 1 zeigt dies am Beispiel von vernetztem Naturkautschuk, einmal (Abb. 1a) für den Fall mit Aufrechterhalten der Orientierung, sodann (Abb. 1b) wenn die Probe beim Aufschmelzen frei schrumpfen kann.

Naturkautschuk wurde gewählt, da er sich als Material für die Untersuchung der Kristallisation orientierter Systeme besonders gut eignet. Zum einen ist er definiert vernetzbar, die Vernetzung ist notwendig, um nach erfolgter Dehnung und während längerer Kristallisationszeiten ein Fließen der Probe zu verhindern. Zum anderen hat Naturkautschuk in günstigen Temperaturbereichen ein gut zu handhabendes Kristallisationsverhalten: isotroper Kautschuk kristallisiert bei Zimmertemperatur nicht meßbar, hat seine maximale Kristallisationsgeschwindigkeit bei -26°C (siehe Abb. 6) (12) und zeigt bei genügender Orientierung

deutlich ausgeprägte Dehnungskristallisation (13).

Nach ausführlichen Arbeiten über die dehnungsinduzierte Kristallisation des Naturkautschuk (1, 3-11), soll nun in dieser Arbeit im ersten Teil mit kalorimetrischen Methoden die Kinetik allein der temperaturinduzierten Kristallisation an orientiertem Naturkautschuk und - im Vergleich dazu - an isotropem Material erforscht werden. Bisherige Arbeiten zu diesem Thema hatten zumeist den Nachteil, daß



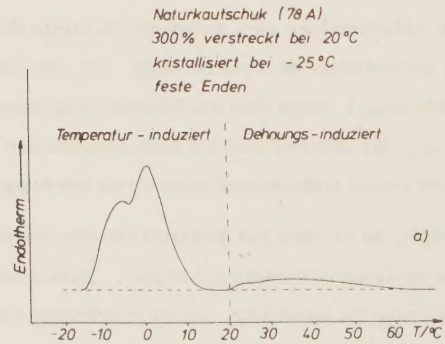


Abb. 1: Schmelzendothermen von 300 %-verstrecktem Naturkautschuk, kristallisiert bei -25°C, aufgeschmolzen
a) mit festen Enden
b) mit losen Enden, so daß die Probe frei schrumpfen konnte.

sich dehnungsinduzierte und temperaturinduzierte Kristallisation nicht voneinander trennen ließen und Mischungen von beiden untersucht wurden (14-19). Einzig bei den Messungen von isotropem Material (20-24) erhielt man Ergebnisse über die Kinetik allein der temperaturinduzierten Kristallisation.

Ferner ist es bei den Untersuchungsmethoden dieser Arbeiten fraglich, ob sie die Kristallisationskinetik unverfälscht wiedergeben. Meistens wurde die Kristallisation dilatometrisch (11,18,21,22,24) oder an Hand des Spannungsabfalls (14,16, 18,19) verfolgt. Bei der letzteren Methode, die die Kristallisation als alleinige Ursache der Relaxation voraussetzt, besteht das Problem, daß auch nach vollständiger Relaxation die Kristallisation noch nicht abgeschlossen ist, die Probe dehnt sich dann in Orientierungsrichtung aus. Auch Dilatometermessungen sind nicht ohne Fehler, wie sich bei gleichzeitigen dilatometrischen und kalorimetrischen Messungen von Godovsky und Slonimsky (25) zeigte. Demgegenüber liefern kalorimetrische Messungen ein direktes Bild des Kristallisations- und Schmelzverhaltens und erlauben eine klare Unterscheidung der temperaturinduzierten und dehnungsinduzierten Anteile und der entsprechenden Kristallisationskinetik.

Der näheren Untersuchung der beim Aufschmelzen des temperaturinduzierten Kristallanteils auftretenden Doppelpeakstruktur (Abb. 1a), wie sie sich auch schon bei früheren Messungen zeigte (9,20,23,26,27), ist ein weiterer Teil dieser Arbeit gewidmet. Es soll versucht werden, mit kalorimetrischen Messungen die Gründe für diesen Doppelpeak zu finden und darüber zu Aussagen über die bei der Kristallisation gebildete Struktur zu gelangen. Diesem Ziel, der Aufklärung der Struktur, dienen sodann zum Vergleich thermomechanische und kalorimetrische Messungen, bei denen die orientierten Proben frei schrumpfen können. Abschließend soll das Verhalten der entstandenen Kristallstruktur bei Belastung, d.h. bei zusätzlicher Verstreckung, mit Röntgenmessungen und Messungen mit dem Verstreckungskalorimeter verfolgt werden.

2. Proben und Apparatives

2.1 Proben

Als Material für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche diente Naturkautschuk. Die Proben waren uns von den Farbenfabriken Bayer in Form von Folien verschiedener Dicke zur Verfügung gestellt worden. Der Kautschuk war 14 Tage lang in Aceton extrahiert und mit unterschiedlichen Dicumylperoxid-Gehalten vernetzt worden. Die Proben waren mit Schutzfolien überzogen und wurden von uns kühl und unter Lichtausschluß aufbewahrt, so daß Alterungserscheinungen am Material gering gehalten wurden.

Der Vernetzungsgrad der Proben als Molzahl ν der effektiven Kautschukmolekülketten in ungequollenem Kautschuknetzwerk pro Volumeneinheit, wurde von Herrn Dr. Angerer von der Firma Dunlop mit dem von ihm konstruierten Quelltester (28) und parallel dazu mit gravimetrischen Kontrollmessungen bestimmt. Als Quellmittel diente jeweils Cyclohexan. Die so gewonnenen Werte zeigt Tabelle 1 (3). Die den Probenbezeichnungen im folgenden zugestellten Buchstaben kennzeichnen die Probendicke: A = 0.35 mm ; B = 0.75 mm ; C = 1.32 mm .

Tabelle 1

Probenbezeichnung	g DCP auf 100 g NK	V_r Quelltester	V_r gravimetr.	χ	10^5 mol/cm^3 Quelltester	10^5 mol/cm^3 gravimetr.	m
75	2.3	0.249	0.237	0.42	20.8	18.3	40
76	1.15	0.182	0.182	0.40	11.0	11.0	70
77	0.57	0.134	0.141	0.40	5.6	6.2	140
78	0.29	0.094	0.104	0.40	2.7	3.3	250
79	unvernetzt						

V_r = Volumenanteil an Kautschuk in gequollenem Gel

χ = Huggins-Parameter

m = Zahl der statistischen Einheiten einer Kette zwischen den Vernetzungspunkten (unter Berücksichtigung, daß nach Morgan und Treloar (29) eine statistische Einheit der Naturkautschukkette 1.73 Monomereinheiten entspricht).

2.2 Differentialkalorimetrische Messungen

2.2.1 Apparatur, Eichung und Empfindlichkeit

Die differentialkalorimetrischen Messungen wurden mit dem Du Pont Thermal Analyzer 990 mit DSC-Aufsatz durchgeführt. Der Begriff "DSC" ist vom Prinzip des Gerätes her nicht gerechtfertigt. Da die Messung nicht durch Gegenheizen bei Wärmeumsätzen, d.h. durch Bestimmung von Wärmemengen erfolgt, sondern nur durch eine Registrierung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Vergleichsprobe, kann man strenggenommen nur von einem DTA-Gerät sprechen. Daher wurden die Eichmessungen mit unterschiedlichen Substanzen und unterschiedlichen Probenmengen durchgeführt, um festzustellen, inwieweit das Gerät die für das Meßproblem erforderliche Genauigkeit liefert.

Die Eichmessungen wurden mit folgenden Substanzen durchgeführt: Indium, Zinn, Benzoesäure, Ammoniumnitrat. Bestimmt wurden die Eichfaktoren für die Umrechnung der ausplanimetrierten Flächen der endo- bzw. exothermen Kurven in die entsprechenden Wärmemengen. Es zeigte sich, daß die Werte trotz unterschiedlicher Materialien und Massen nur wenig streuen, der Fehler beträgt etwa 5 %; erst bei Probenmassen von weniger als 1 mg ergibt sich eine deutlich größere Streuung (10-15 %). Auch bei der größten Empfindlichkeit zeigte das Gerät eine sehr konstante Nullinie, so daß Kristallanteile bei Naturkautschuk ab 1 % zu erkennen waren.

2.2.2 Messung von verstreckt gehaltenen Proben

Wie bereits eingangs erwähnt, war es notwendig, die orientierten Proben in verstreckt gehaltenem Zustand zu untersuchen. Hierfür erwiesen sich die für das Gerät vorgesehenen Hermetic-Pfännchen und Deckel wegen ihrer Stabilität (in der Art "coated" noch besser als "uncoated") als sehr geeignet. Die Pfännchen sind zwar ursprünglich in Bezug auf Wärmeeffekte nicht neutral, dies aber nur bei Temperaturen um 70°C und nur beim ersten Aufheizen, so daß diese Erscheinung in dem interessierenden Temperaturbereich und nach vorherigem Tempern der Pfännchen die Messungen nicht beeinflußt.

Das Befestigen der Proben veranschaulicht Abbildung 2. Die Proben werden bei Zimmertemperatur in Form schmaler Streifen der dünnsten Folien (A) verstreckt und in verstreckt gehaltenem Zustand auf das Pfännchen gehalten, der Deckel wird darüber gelegt (I) und dann wird der Probenbehälter ganz normal mit der Probenverschlußpresse verschlossen (II, III). Die Probe kann jetzt nicht mehr rutschen oder schrumpfen. Dieses Verfahren ließ sich bei sehr starken Dehnungsgraden (> 350 %) und bei starken Vernetzungsgraden (Proben 75 und 76) nur schwer oder gar nicht durchführen, da sich Pfännchen und Deckel beim Verschließen verbogen. Für hohe Dehnungen wurden die Proben daher in verstrecktem Zustand bei -20°C gelagert, bis sie soweit kristallisiert waren, daß sie nicht mehr unter Spannung standen. Dann erst wurden sie bei dieser Temperatur wie beschrieben eingespannt und konnten danach wieder auf höhere Temperaturen gebracht werden, so daß der Kristallanteil wieder verschwand, wobei die Proben ihre Orientierung beibehielten.

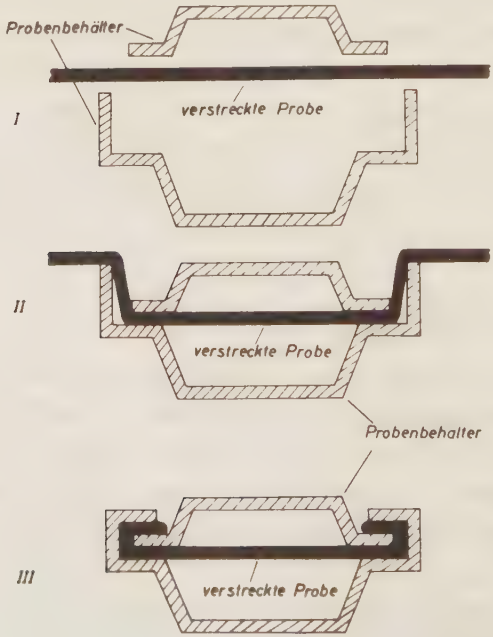


Abb. 2: Schematische Darstellung des Einspannens von verstreckten Proben in die Probenpfännchen.

Die Proben wurden nach dem Einbringen in die Probenbehälter stets unter Stickstoff aufbewahrt und auch die Messungen erfolgten unter Stickstoff. Eine Bohrung im Probendeckel stellte sicher, daß auch innerhalb des Hermetic-Probenbehälters stets eine Stickstoffatmosphäre war.

2.2.3 Kühlung und Einbringen der Proben in das Kalorimeter

Die Kühlung des Kalorimeters erfolgte mit der zugehörigen Flüssig-Stickstoff-Kühleinrichtung, bei der in einem geschlossenen Dewar mit einem Heizstab flüssiger Stickstoff verdampft und durch den DSC-Meßkopf geleitet wird. Da die Proben für die unterschiedlichen Kristallisationszeiten teilweise sehr lange, bis zu mehreren Monaten, gekühlt werden mußten, geschah dies außerhalb des Kalorimeters in dem Methanolbad eines Thermostaten. Die Proben befanden sich hier in verschlossenen Reagenzgläsern unter Stickstoff und erreichten nach dem Einbringen die Kühltemperatur in weniger als 1 min. Beim Einbringen der Proben zur Messung in das Kalorimeter ergab sich das Problem, daß sich einmal die Probe nicht erwärmen, zum anderen, daß sich keine Feuchtigkeit in der Meßzelle niederschlagen durfte. Die die Meßzelle bedeckende Glasglocke wurde deshalb durch ein größeres Plexiglasgehäuse mit Deckel und eingearbeiteten Gummihandschuhen ("Glovebox") ersetzt (Abb. 3).

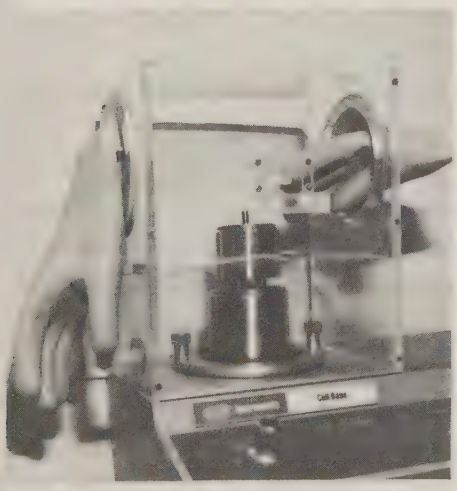


Abb. 3:
Kalorimeteraufsatz zum Einbringen von gekühlten Proben unter Stickstoffatmosphäre.

Das Einbringen der Proben lief dann jeweils wie folgt ab:
Mindestens eine halbe Stunde vor dem eigentlichen Einbringen der Probe wurde das Kalorimeter auf -55°C isotherm eingestellt, das ausströmende Kühlgas sorgte für eine gekühlte N_2-Atmosphäre in dem Plexiglasgehäuse. Das sich mit der Probe im Kühlbad befindliche Reagenzglas wurde nach Ablauf der gewünschten Kristallisationszeit in ein kleines Gefäß mit Trockeneis (-78°C) gestellt; so abgeschreckt konnte die Probe bei dieser Temperatur nicht weiter kristallisieren. Das in Trockeneis befindliche Reagenzglas wurde nun in das mit N_2 gefüllte Plexiglasgehäuse gebracht, und hier wurde die Probe in die vorgekühlte Meßzelle befördert. Danach wurde die Probe von -55°C ab aufgeheizt. Durch diese Prozedur wurde sichergestellt, daß sich die Proben seit Verlassen des Kühlbades immer in Temperaturbereichen befanden, die ein Aufschmelzen der vorhandenen Kristalle oder weiteres Kristallisieren ausschlossen. Effekte, die auf das Schmelzen von Eis - durch niedergeschlagene Luftfeuchtigkeit - zurückzuführen sind, treten bei dieser Methode bei sorgfältigem Arbeiten nicht auf.

2.3 Verstreckungskalorimetrische Messungen

Die verstreckungskalorimetrischen Messungen wurden mit einem Gerät durchgeführt, das auf dem im Jahre 1958 von Engelter und Müller (30) entwickelten Prinzip beruht. Das Gerät ist in früheren Veröffentlichungen näher beschrieben worden (31,32) und wurde hier in der von Göritz verbesserten Form (3) verwendet. Es soll hier nur noch einmal kurz das Prinzip erläutert werden; Abbildung 4 zeigt den schematischen Aufbau:
In einem Aluminiumblock befinden sich symmetrisch angeordnet zwei zylindrische Bohrungen. Diese mit Luft gefüllten Kammern sind mit einem Differenzmanometer verbunden. In dem einen dieser Zylinder wird die Probe in der Mitte in Richtung der Zylinderachse befestigt und kann über einen durch eine Quecksilberdichtung geführten Zugdraht deformiert werden. An entsprechender Stelle befindet sich in dem anderen Zylinder eine Heizwendel. Bei einer Wärmeproduktion während der Deformation der Probe steigt der Gasdruck in dem Zylinder proportional zum Wärmestrom an. Geregelt durch das Differenzmanometer wird in dem Vergleichszylinder die entsprechende Wärme elektrisch nachgebildet, registriert wird das Quadrat des Stromes durch die Heizwendel in Abhängigkeit von der Zeit. Da der Nullpunkt des

Differenzmanometers bei einer konstanten Grundheizung im Vergleichszylinder eingestellt wird, können auch endotherme Prozesse verfolgt werden.
Die Deformationskraft wird über eine Meßanordnung mit Dehnungsmeßstreifen gemessen, die Integrationen über Kraft- und Wärmestromkurven ergeben bei konstanter Dehnungsgeschwindigkeit die Deformationsarbeiten und -wärmen.
Die Messungen wurden bei -20°C durchgeführt. Hierzu hing der Aluminiumblock in einem Acetonbad, das sich in einem Luftbad befand, welches durch Kühlschlangen mit Hilfe eines Thermostaten gekühlt wurde. Die Zugdrähte wurden bis 15 cm oberhalb der Quecksilberdichtungen ummantelt; durch die Ummantelung strömte vorher durch das Kühlbad geleitetes N_2. So konnte keine Eisbildung auf den Drähten die Messung stören und zum anderen wurde durch die so auf Blocktemperatur befindlichen Drähte keine Wärme in die Zylinder transportiert.

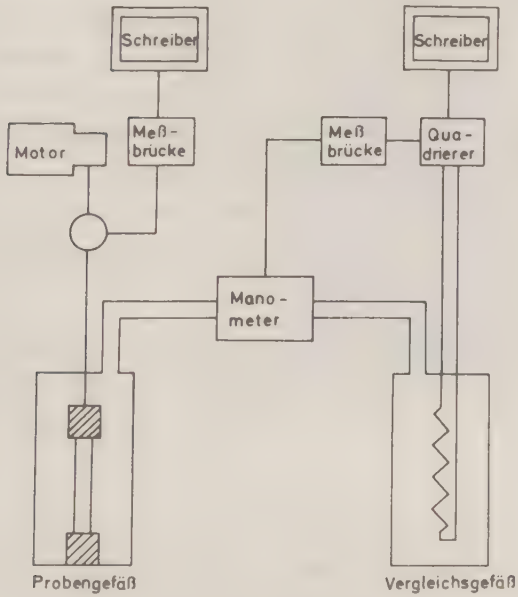
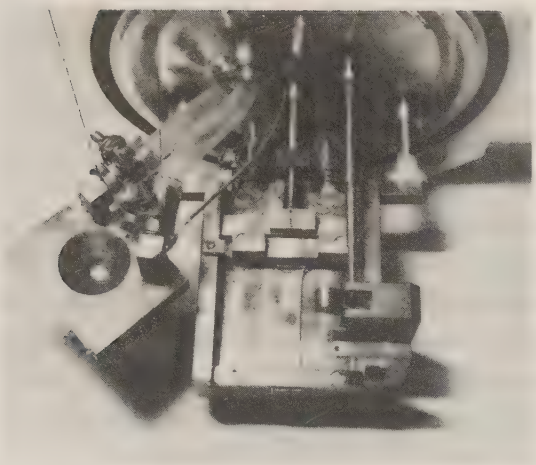


Abb.4: Schematischer Aufbau des Verstreckungskalorimeters.

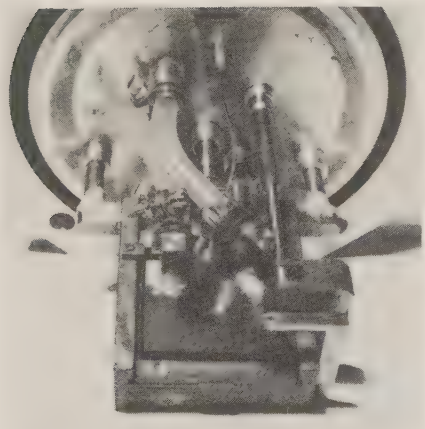
2.4 Röntgenmessungen

Die Röntgenaufnahmen wurden mit einer Kiessig-Kamera aufgenommen (40 KV, 20 mA, Kupfer-K_α-Linie). Für die Aufnahmen war eine zusätzliche Ausrüstung der Kamera notwendig, die folgendes ermöglichen sollte: Aufnahmen an verstreckten Proben, Temperieren der Proben (d.h. Kühlung auf -26°C), weiteres Verstrecken der Proben und Auswechseln des Films ohne die Temperierung zu stören, d.h. unter Aufrechterhaltung des Vakuums im Probenraum. Hierzu wurde zwischen Probenraum und Filmraum (Rohr) eine Trennwand mit einer Mylarfolie eingesetzt, die zum Filmwechsel eine getrennte Belüftung des Rohrteils unter Aufrechterhaltung des Vakuums im Probenraum ermöglichte, während bei der Messung die Mylarfolie ohne Eigenstreuung das Streubild der Probe nicht beeinflußte. Die Probenhalterung (Abb. 5) ist an einer der abnehmbaren Wände der Kamera befestigt. Mit einer durch eine O-Ring-Dichtung nach außen geführten Spindel läßt sich die Probe verstrecken. Die Temperierung erfolgt durch zwei von Gängen durchzogene Kupferblöcke, die in der Mitte eine Bohrung für den Röntgenstrahl haben. Durch die Gänge fließt aus einem Thermostaten Methanol als Kühlmittel. Die Probe befindet sich zwischen den beiden Kupferblöcken. Während der Messung wird sie durch den einen beweglichen Block an den anderen festen Block gedrückt, um einen guten Wärmekontakt auch im Vakuum sicherzustellen (Abb. 5b). Nur während des Verstreckens wird dieser Block etwas abgeklappt, um eine gleichmäßige Verstreckung der Probe nicht zu behindern. Das Thermoelement zur Temperaturbestimmung befindet sich direkt neben der Bohrung für den Röntgenstrahl und liegt auf der Probe auf.

Die Auswertung der aufgenommenen Streubilder erfolgte mit einem Mikrodensitometer der Firma Joyce-Loebl (Typ MK III CS) mit zweidimensionaler Bildauswertung.



a)



b)

Abb. 5: Probenhalterung für die Röntgenmessungen.

a) Halterung geöffnet
b) Halterung in Meßstellung

2.5 Thermomechanische Messungen

Die thermomechanischen Messungen wurden mit dem TMA-Zusatz (Thermo-Mechanischer Analysator) zum Du Pont-Kalorimeter 990 durchgeführt. Mit der Temperaturregelung des Kalorimeterteils wird hierbei die Längenänderung der Probe durch einen induktiven Wegaufnehmer bestimmt. Eine Belastung des beweglichen Teils ermöglicht eine vorherige Verstreckung der Probe. Mit einem über den Ofenteil gestülpten Dewar, gefüllt mit flüssigem Stickstoff, ist eine Kühlung der Probe möglich. Durch einen Umbau des Dewars ließ sich während der Messung flüssiger Stickstoff nachfüllen, so daß die Temperatur auch über mehrere Stunden konstant auf $-26^{o}C$ gehalten werden konnte.

3. Kristallisationskinetik

3.1 DSC-Messungen und Ergebnisse

3.1.1 Kristallisationsisothermen

Die Messungen der Kristallisationskinetik wurden an unverstreckten und verstreckten Proben (78 A) durchgeführt. Die Verstreckung erfolgte bei Zimmertemperatur. Als Kristallisationstemperatur wurde bei allen Proben -26°C gewählt. Bei dieser Temperatur ist nach Wood und Bekkedahl (12) bei isotropem Kautschuk - wie in Abbildung 6 gezeigt - die Kristallisationsgeschwindigkeit am größten. Für verstreckte vernetzte Proben verschiebt sich dieses Kristallisationsmaximum zwar zu etwas höheren Temperaturen, wie Messungen von Andrews und Mitarbeitern (33) zeigen, doch erschien die Wahl einer einheitlichen Kristallisationstemperatur für alle Messungen sinnvoll, zumal das Maximum nicht sehr scharf ist. Eine bei -10°C kristallisierte Meßserie zeigte bezüglich der Kinetik kein abweichendes Verhalten, wie später in Abbildung 9 gezeigt ist. Auch andere Autoren (16,19,34) fanden zwischen -26° und 0°C keine Abhängigkeit der Kristallisationskinetik von der Kristallisationstemperatur.

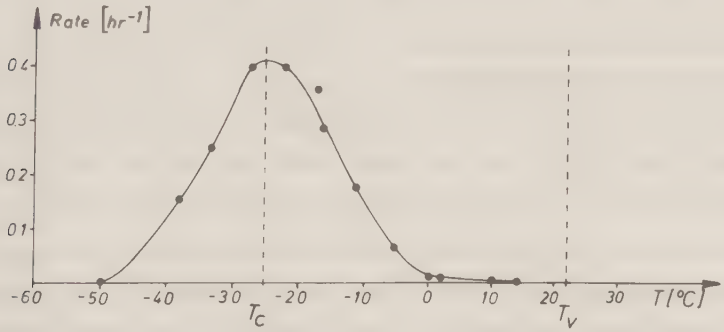


Abb. 6: Auftragung der Kristallisationsgeschwindigkeit gegen die Temperatur. Als Maß wurde das Reziproke der zur Ausbildung der Hälfte des gesamten Kristallanteils notwendigen Zeit verwendet. Nach Wood und Bekkedahl (12).
T_v = Temperatur, bei der die Proben verstreckt wurden
T_c = Kristallisationstemperatur

Da auch bei diesen Temperaturen die Kristallisationsgeschwindigkeit des Naturkautschuks sehr gering ist, war eine direkte Aufnahme der Kristallisationsisothermen trotz großer Kalorimeterempfindlichkeit nicht möglich.
Die Isothermen wurden daher Punkt für Punkt aus Einzelmessungen gewonnen. Dies geschah in der Weise, daß die Probe jeweils eine bestimmte Zeit im Kühlbad kristallisieren konnte. Die Kristallisation wurde dann abgebrochen und die Probe im Kalorimeter aufgeschmolzen (Heizrate jeweils 10° / min). Aus der so erhaltenen Schmelzkurve wurde durch Ausplanimetrieren des temperaturinduzierten Anteils der zu dieser Kühlzeit gehörige Kristallanteil bestimmt, wobei zur Berechnung ein Schmelzwärmenwert des Naturkautschuks von $\Delta H = 15.3$ cal/g (21) verwendet wurde.

Vor dem Einbringen in das Kühlbad wurden die isotropen Proben jeweils auf $70^{o}C$ erhitzt, um eine identische Probenvorgeschichte zu gewährleisten. Ohne dieses Aufheizen änderte sich zwar der zeitliche Ablauf der Kristallisation nicht, die Kristallisation setzte aber früher ein (d.h. das Tempern beeinflußte nur die Nukleierungsphase der Kristallisation).

Bei den verstreckten Proben wurde dieses Aufheizen nicht durchgeführt, da sie sonst zu leicht rissen. Sie wurden stets nur bis zu Zimmertemperatur aufgeheizt, so daß der dehnungsinduzierte Anteil nicht gestört wurde und für alle Messungen gleich blieb. Im Gegensatz zu den isotropen Proben war bei der Kristallisation der orientierten Proben daher zwar die Vorgeschichte eine andere, was sich aber nur auf den Zeitpunkt des Einsetzens der Kristallisation, d.h. auf die Keimbildung, nicht aber auf das Kristallitwachstum auswirkt; untereinander hatten alle orientierten Proben bei allen Messungen die gleiche Vorgeschichte.

Die Messungen wurden jeweils an mehreren Proben durchgeführt; die Meßwerte streuten hierbei in den erwarteten Grenzen. Die Streuung der Werte einer Probe untereinander läßt sich vor allem bei kleinen Kristallanteilen durch das Problem des Abtrennens der Flächen der Schmelzendothermen erklären. Bei Unterschieden zwischen verschiedenen Proben gleicher Orientierung wirken sich Fehler in der Bestimmung der Probenmasse aus, dies vor allem bei den verstreckten Proben durch den - wenn auch geringen - im Probenbehälter eingeklemmten Anteil.

Einige der so erhaltenen Kristallisationsisothermen sind für isotrope Proben und für Proben mit Verstreckgraden von 100 % bis 500 % in den Abbildungen 7 a-e dargestellt. Aufgetragen ist der Kristallisationsgrad $W^c(t)$ gegen die Kristallisationszeit t. Die Kristallisationsisothermen sind zwangsläufig mit einer gewissen Streuung behaftet, da sie - wie erwähnt - aus vielen unabhängigen Einzelmessungen zusammengesetzt sind. Man erkennt den typischen S-förmigen Verlauf bei isothermer Kristallisation. Im Gegensatz zu den isotropen Proben setzt bei den orientierten Proben die Kristallisation sehr viel schneller ein. Mit steigender Orientierung wird der Anstieg der Kristallisationsisothermen immer steiler, wobei aber der letztlich erreichte Kristallisationsgrad für den temperaturinduzierten Anteil abnimmt.

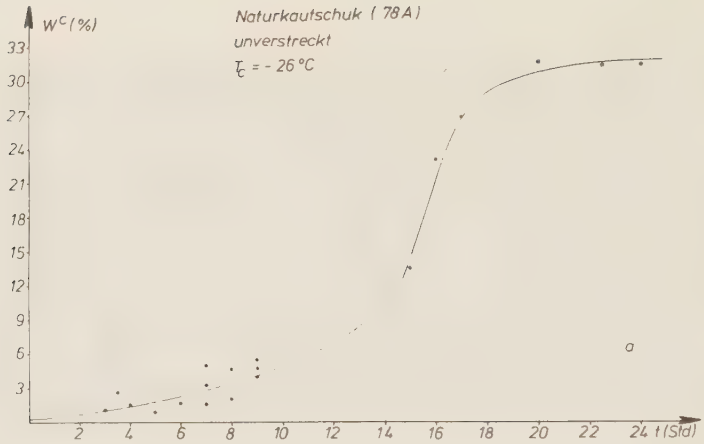
3.1.2 Endkristallisationsgrad

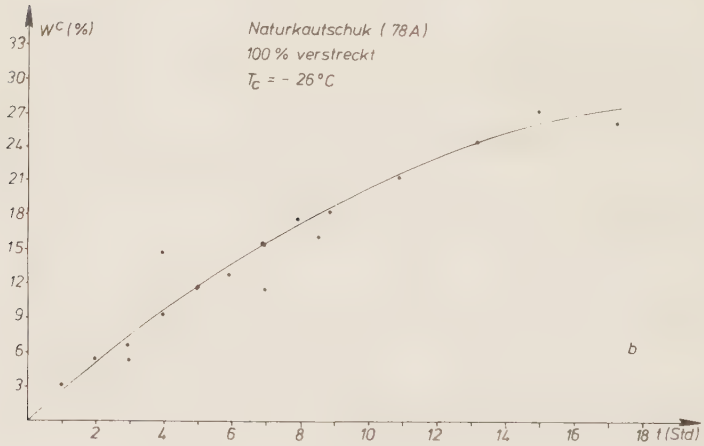
Auch über den in den Abbildungen 7 a-e dargestellten Zeitraum hinaus nimmt der Kristallanteil noch weiter zu und erreicht schließlich einen Endwert. Diese Endkristallisationsgrade sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

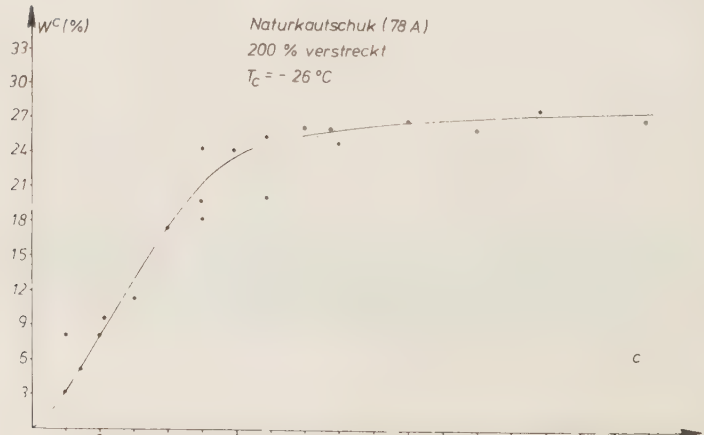
Tabelle 2

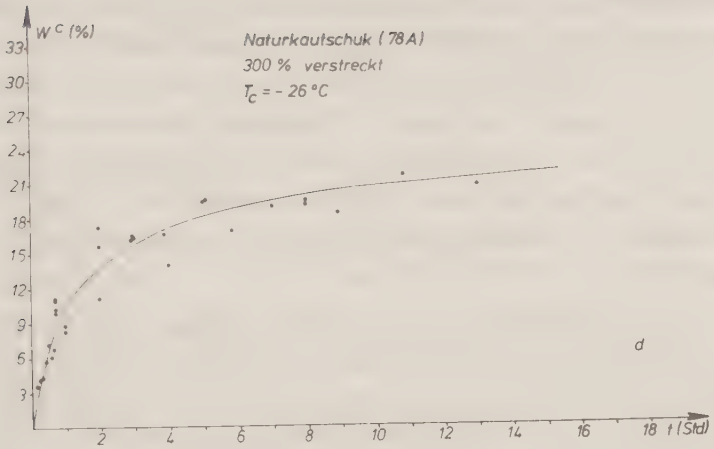
Verstreckgrad	Endkristallisationsgrad (temperaturinduziert)
unverstreckt	41.7 %
100 %	40.0 %
200 %	41.7 %
300 %	33.1 %
500 %	25.4 %
(900 %	nicht mehr meßbar)

Die für den Kristallanteil angegebenen Werte stellen hierbei jeweils den Mittelwert aus mehreren Messungen dar, die bei Kristallisationszeiten im Bereich von Monaten durchgeführt wurden (maximal 15 Monate).


W^c (%)
Naturkautschuk (78 A)
unverstreckt
T_c = - 26 °C
33
30
27
24
21
18
15
12
9
6
3
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24 t (Std)
a


W^c (%)
Naturkautschuk (78 A)
100 % verstreckt
T_c = - 26 °C
33
30
27
24
21
18
15
12
9
6
3
2
4
6
8
10
12
14
16
18 t (Std)
b


W^c (%)
Naturkautschuk (78 A)
200 % verstreckt
T_c = - 26 °C
33
30
27
24
21
18
15
12
9
6
3
c



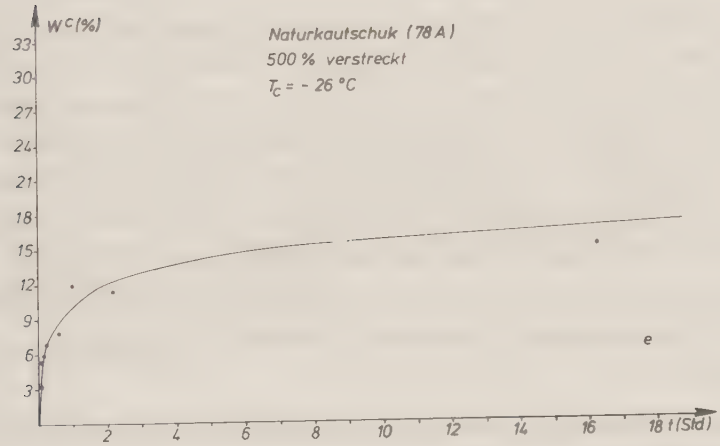


Abb. 7: Abhängigkeit des Kristallisationsgrades W^C von der Kristallisationszeit t für die angegebenen Dehnungsgrade.

Während bis 200 % Dehnung der Endkristallisationsgrad konstant bei etwa 41 % liegt (vereinzelt wurden auch Werte bis zu 46 % gemessen), nimmt er mit höheren Verstreckgraden ab. So zeigte schließlich eine extrem hoch verstreckte Probe (900 %) nach einem Monat noch keinen meßbaren temperaturinduzierten Kristallanteil. Der Dehnungsgrad, von dem an der Endgrad der temperaturinduzierten Kristallisation abnimmt, zeigt deutlich Parallelen zum Einsetzen der dehnungsinduzierten Kristallisation bei Zimmertemperatur. Messungen von Goppel (35) ergaben das Auftreten von dehnungsinduzierten Kristallen oberhalb von 200 % Dehnung.

Es läßt sich folgende Beziehung zwischen dehnungsinduzierter und temperaturinduzierter Kristallisation feststellen: Eine genügend starke Verstreckung bei Zimmertemperatur führt zu dehnungsinduzierten Kristalliten. Einerseits wirken diese als Keime für die temperaturinduzierte Kristallisation, daher das steilere Ansteigen der Kristallisationsisothermen, andererseits wird mit steigendem dehnungsinduzierten Anteil die Möglichkeit der temperaturinduzierten Kristallisation eingeschränkt. Betrachtet man die dehnungsinduzierten Kristallanteile in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad (3,35), so kann man sagen: Der dehnungsinduzierte und der temperaturinduzierte Anteil ergeben für das hier untersuchte Material zusammen jeweils etwa einen Kristallisationsgrad von 40 - 45 %. In dieses Bild paßt auch die Messung an der 900 % verstreckten Probe, die einen hohen dehnungsinduzierten Anteil aber keine temperaturinduzierten Kristalle besaß. Es scheint also, daß ein Wert von 45 % die obere Grenze für die Kristallisation dieses Materials darstellt, unabhängig davon, ob sie dehnungsinduzierten oder temperaturinduzierten Ursprungs ist.

Eine solche Begrenzung ist anschaulich erklärbar, wenn man bedenkt, daß Verschlaufungen, Vernetzungspunkte und Verspannungen der Ketten eine weitere Kristallisation verhindern. Jeder der Kristallite braucht einen gewissen amorphen Bereich, um zum weiteren Wachsen ungeordneten Ketten Bewegungsspielraum zu geben. Bei einer steigenden Zahl von Keimen, wie sie durch Orientierung und dehnungsinduzierte Kristallite erzeugt werden, muß also der erreichbare Kristallisationsgrad abnehmen, wie dies schon Gent (22) beim Einfluß von Verunreinigungen auf die Kristallisation von Kautschuk fand.

Auch Yeh (36) kommt bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen an unverstrecktem Naturkautschuk zu einem Endkristallisationsgrad in der Größenordnung von 42 % . Er erklärt diese Begrenzung durch die nichtkristallinen Faltenoberflächen.

3.2 Auswertung nach Avrami

Eine genauere Analyse der Kristallisationsisothermen kann nähere Aussagen über die Kristallisationskinetik liefern, Aussagen über die Keimbildung und das Kristallitwachstum. Für eine solche Analyse schuf Avrami mit seiner Theorie über die Kinetik von Phasenumwandlungen die Grundlagen (37). Dieser für monomere Systeme gedachte Formalismus wurde von Mandelkern (38) unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Polymere selten vollständig kristallisieren, in eine für Polymere anwendbare Form gebracht. Es ergibt sich somit folgende Gleichung:

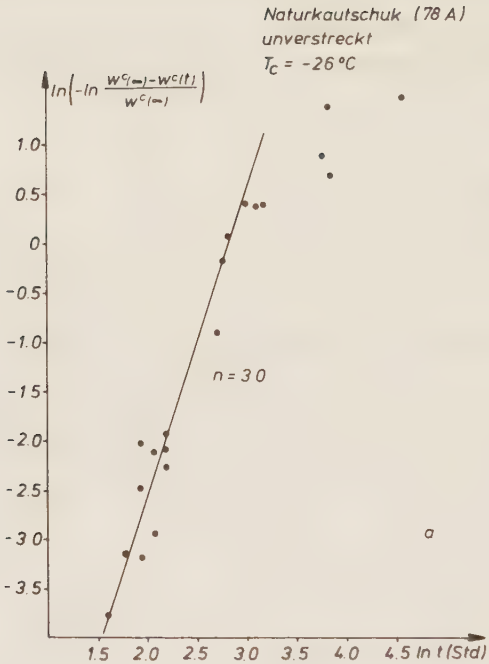
$$W^c(t) = W^c(\infty) \left(1 - \exp\left(- \frac{K \; t^n}{W^c(\infty)} \right) \right) \qquad [1]$$

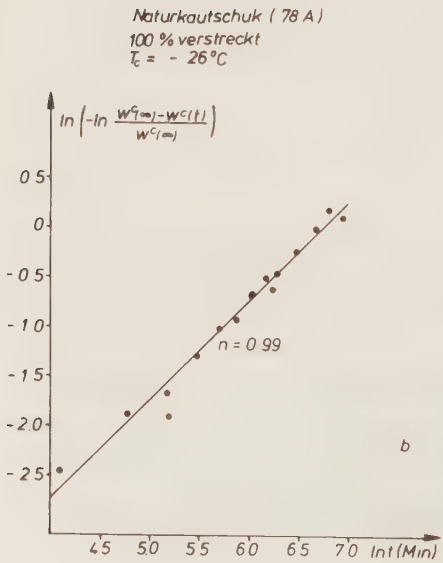
Hierin ist $W^c(t)$ der Kristallisationsgrad zur Zeit t, $W^c(\infty)$ der Kristallisationsgrad am Ende des Prozesses, K ist eine Konstante für die Kristallisationsrate, und n macht Aussagen über die Art der Keimbildung und die Wachstumsgeometrie der Kristallite. Gleichung [1] läßt sich durch zweimaliges Logarithmieren in die folgende Form bringen:

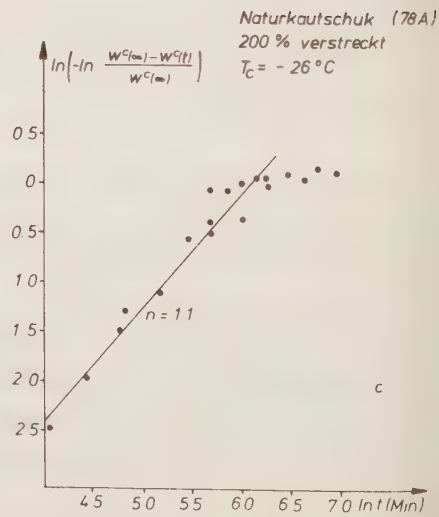
$$\ln \left(- \ln \frac{W^c(\infty) - W^c(t)}{W^c(\infty)} \right) = \ln K - \ln W^c(\infty) + n \ln t \qquad [2]$$

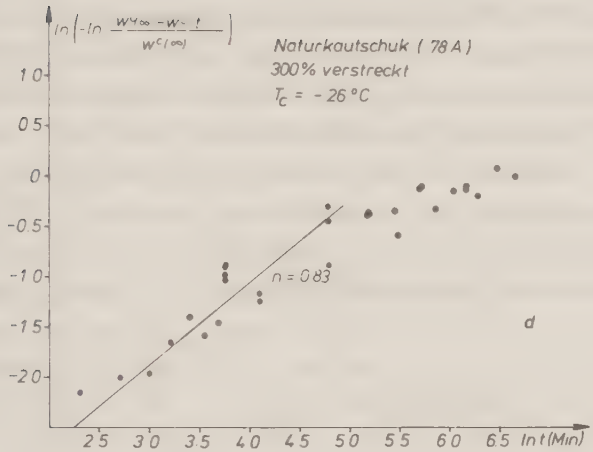
Trägt man $\ln(- \ln (W^c(\infty) - W^c(t) / W^c(\infty)))$ gegen den Logarithmus der Zeit auf, so sollte sich eine Gerade ergeben. Aus deren Steigung läßt sich der Wert von n bestimmen. Die Werte für K sollen in dieser Arbeit nicht weiter diskutiert werden.

Die kalorimetrisch gewonnenen Kristallisationsisothermen wurden mit Gleichung [2] durchgerechnet. In den Abbildung 8 a-e sind die so aus den Isothermen der Abbildungen 7 a-e gewonnenen Werte dargestellt. Für $W^c(\infty)$ wurden die bei langen Kristallisationszeiten für die jeweiligen Proben gewonnenen Werte eingesetzt.


Naturkautschuk (78 A)
unverstreckt
T_C = -26 °C
$\ln\left(-\ln \frac{w^c(\infty)-w^c(t)}{w^c(\infty)}\right)$
1.0
0.5
0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
-2.5
-3.0
-3.5
n = 3.0
a
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
ln t (Std)


Naturkautschuk (78 A)
100 % verstreckt
T_c = - 26 °C
$\ln\left(-\ln \frac{w^c(\infty)-w^c(t)}{w^c(\infty)}\right)$
0.5
0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
-2.5
n = 0.99
b
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
ln t (Min)


Naturkautschuk (78A)
200 % verstreckt
T_C = - 26 °C
$\ln\left(-\ln \frac{w^c(\infty)-w^c(t)}{w^c(\infty)}\right)$
0.5
0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
n = 1.1
c
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
ln t (Min)



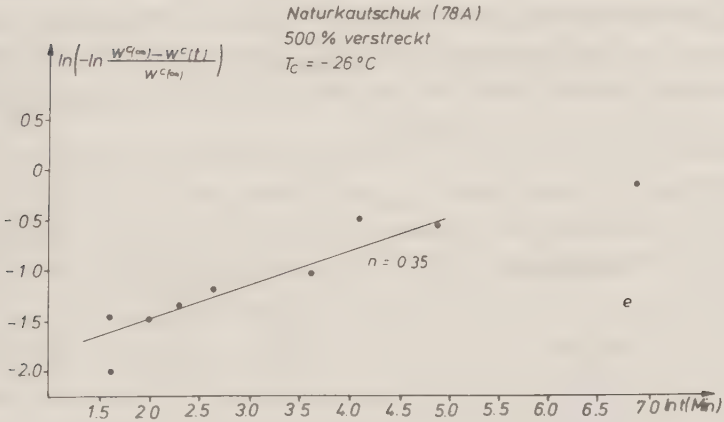


Abb. 8: Auftragung von ln (-ln ($W^c(\infty) - W^c(t) / W^c(\infty)$)) gegen ln t gemäß Gleichung [2] für die angegebenen Dehnungsgrade.

Wie erwartet, liegen die Werte für nicht zu hohe Kristallisationsgrade auf Geraden, natürlich mit der entsprechenden Streuung, wie sie sich durch die Zusammensetzung der Isothermen aus Einzelmessungen ergibt. Bei höheren Kristallisationsgraden allerdings ergeben sich systematische Abweichungen der Meßpunkte von der anfänglichen Geraden. Ein solches Abknicken (siehe Abb. 8a, c, d) zeigte sich auch bei den mit anderen Methoden gewonnenen Ergebnissen anderer Autoren (16, 17). Dieses Verhalten tritt ganz allgemein auch bei anderen Polymeren auf und ist von Wunderlich näher behandelt: Die Kristallisation läuft in zwei Stadien ab. Nach Erreichen eines bestimmten Kristallanteils ist die weitere Kristallisation stark behindert, das weitere langsame Ansteigen der Kristallinität ist weiterer Kristallisation noch amorpher Teile und einer Perfektionierung der bestehenden Kristallite zuzuordnen (Sekundärkristallisation) (39). Eine Auswertung dieses letzten Teils mit der Theorie von Avrami ergibt Werte für die Steigung, d.h. für den Avramiexponenten n, die keinerlei Aussagen über den Ablauf der Kristallisation erlauben.

Aus der doppellogarithmischen Auftragung der $W^c(t)$ -Werte gegen den Logarithmus der Zeit, wie in Abbildung 8 dargestellt, wurden daher die Avramiexponenten nur aus dem geraden Anstieg vor dem Abknicken der Auftragung gewonnen. Diese n-Werte sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Verstreckgrad	Avramiexponent n (Mittelwerte)
unverstreckt	3.0
100 %	1.0
200 %	1.1
300 %	0.9
500 %	0.4

Bei der Betrachtung der Werte für den Avramiexponenten bei hohen Dehnungen zeigt sich wieder - wie auch bei den Kristallisationsgraden - der Einfluß des

dehnungsinduzierten Kristallanteils. Bei hohen Dehnungsgraden, wie 500 % (Abb. 8e), ist der von der Dehnung induzierte Kristallanteil schon vor dem Einsetzen der temperaturinduzierten Kristallisation so hoch, daß letztere von Anfang an so behindert ist, wie es sich bei niederen Dehnungsgraden im Abknicken der Geraden zeigt. Auch bei der 300 % -verstreckten Probe (und in geringem Maße auch bei 200 % Dehnung) deutet sich dies dadurch an, daß das Abknicken der Kurven nach kürzeren Zeiten erfolgt als bei 100 % Dehnung bzw. bei ungedehnten Proben, bedingt durch verstärkte Keimbildung und von vornherein vorhandene dehnungsinduzierte Kristalle, woraus ein schnelleres Erreichen eines die weitere Kristallisation behindernden Kristallanteils folgt.

Es soll hier noch einmal darauf hingewiesen werden, daß für die hier diskutierte Avrami-Auswertung die durch Ausplanimetrieren der gesamten endothermen Fläche des temperaturinduzierten Bereiches bestimmte Kristallinität benutzt wurde, ohne die Doppelpeakstruktur dieser Schmelzendothermen zu berücksichtigen. Auf die Schwierigkeiten einer exakten Aufteilung in die jeweiligen Anteile wird in Abschnitt 4.1 näher eingegangen. Eine nach einer Aufteilung durchgeführte Avrami-Auswertung einer um 100 % verstreckten Probe zeigte keinen deutlichen Unterschied zu den bisherigen Ergebnissen.

An dieser Stelle soll noch einmal kurz auf die für die bisherigen Ergebnisse benutzte Kristallisationstemperatur eingegangen werden. Zu Beginn dieses Abschnitts wurde einschränkend bemerkt, daß die für alle Proben gewählte Temperatur von -26°C eigentlich nur für isotrope Proben die maximale Kristallisationstemperatur darstellt, diese sich aber bei verstreckten Proben zu höheren Temperaturen verschiebt. Daß die hier aufgeführten Ergebnisse durch diese Temperaturwahl nicht beeinflußt wurden, bestätigen die mit einer 300 %-verstreckten Probe (78 A) bei einer Kristallisationstemperatur von -10°C durchgeführten Messungen. Die Abbildung 9 zeigt die doppellogarithmische Auftragung nach Avrami. Mit einem Avrami-Exponenten von $n = 0.96$ weicht diese Messung im Rahmen der Fehlerbreite nicht von den bei -26°C kristallisierten Proben ab. Dies deckt sich mit den Ergebnissen anderer Autoren (16,19,34).

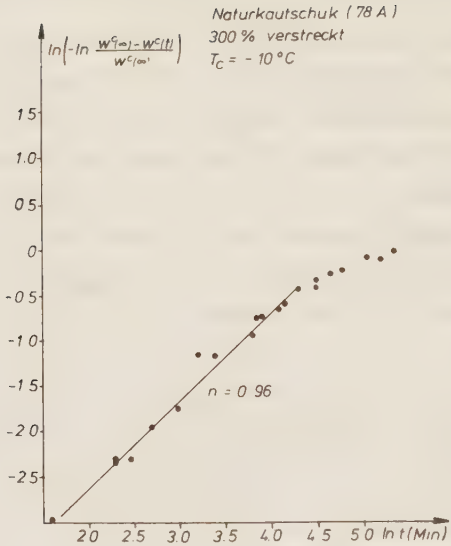


Abb. 9: Auftragung von ln (-ln ($W^c(\infty) - W^c(t) / W^c(\infty)$)) gegen ln t einer 300 % verstreckten und bei -10°C kristallisierten Probe.

3.3 Diskussion

Die Auswertung der Kristallisationsisothermen brachte folgendes Ergebnis: bei isotropem Material ergibt sich ein Avrami-Exponent von n = 3 , bei verstreckten Proben liegt dieser Wert bei 1 , und zwar unabhängig vom Dehnungsgrad auch schon bei relativ geringen Orientierungsgraden (100 %). Erst bei hohen Orientierungen fällt der Wert ab, aus Gründen, die im vorangegangenen Abschnitt bereits diskutiert wurden.

Die eigenen Meßwerte und die von anderen Autoren an Naturkautschuk gewonnenen Werte sind in Abbildung 10 zusammengestellt ($\alpha = (l + l_o) / l_o$).

In nahezu allen Messungen zeigt sich hierbei Übereinstimmung für den Fall der Kristallisation einer isotropen Probe, auch Gent (18) und Martin und Mandelkern (40) erhalten hier einen Avrami-Exponenten von 3 . Unterschiede ergeben sich hingegen bei den orientierten Proben, hier können die Ergebnisse in zwei

Gruppen aufgeteilt werden. Auf der einen Seite stehen die Messungen von Kim und Mandelkern (16), bei denen der Avrami-Exponent mit steigender Dehnung stetig von einem Wert von 3.5 (isotrop) auf 1.28 ($\alpha = 6$) abfällt. Ähnliche Werte finden, wenn auch mit schnellerem Abfall auf 1, auch Candia und Mitarbeiter (19) und Oono und Mitarbeiter (17), letztere allerdings für biaxial verstreckte Proben.

Dem stehen die Ergebnisse dieser Arbeit gegenüber, bei denen schon ab 100 % Dehnung ein konstanter Avrami-Exponent von 1 auftritt, der erst später (oberhalb 400 % Dehnung) abfällt. Dies stimmt mit den Werten von Göritz und Müller (1,3) überein, die für die Kristallisation von gedehnt gehaltenem Naturkautschuk im Anschluß an den Dehnungsprozeß dehnungskalorimetrisch im Mittel einen Avrami-Exponenten von 0.9 erhielten, unabhängig von Temperatur, Vernetzungs- und Dehnungsgrad. Auch Gent (18) erhielt bei 200 % Dehnung einen Wert von 1 , Luch und Yeh fanden $n = 1.03$ für $\alpha = 4.6$ (34).

Für andere Substanzen gilt teilweise das gleiche. Ergebnisse von Iguchi und Mitarbeitern für vernetztes Polyäthylen im Dehnbereich von $\alpha = 2$ bis 5, deuten ebenfalls auf einen Exponenten von ungefähr 1 (41), Akana und Stein erhielten für trans-1.4-Polybutadien für Dehnungsgrade von $\alpha = 1.3$ bis 2.05 einen Avrami-Exponenten von $n = 1$ bis 0.7 (42).

Wie lassen sich diese Unterschiede - insbesondere zu Kim und Mandelkern - in den Ergebnissen für die Kristallisation orientierter Proben erklären ? An der Auswertung kann es nicht liegen, zwar sind die Ergebnisse dieser Arbeit mit der exakten Formel gerechnet, während Kim und Mandelkern eine für kleine Kristallisationsgrade gültige Näherung benutzen. Eine Anwendung dieser Näherungsformel auf die Ergebnisse dieser Arbeit liefert aber noch niedrigere Werte für n ,und eine stetige Abhängigkeit vom Dehnungsgrad zeigt sich auch hiermit nicht.

Die Gründe für die voneinander abweichenden Ergebnisse dürften also in den Untersuchungsmethoden liegen. Bei Kim und Mandelkern (16) sowie bei Candia und Mitarbeitern (19) wurde die Kristallisation mit Hilfe der Spannungsrelaxation der verstreckten Proben bei konstanter Länge verfolgt, wobei die Kristallisation als alleinige Ursache der Spannungsrelaxation vorausgesetzt wird. Die Hauptstütze für die Gültigkeit der Bestimmung der Kristallinität aus der Spannungsrelaxation,

den Formalismus dafür lieferte Flory (43), war die gute Übereinstimmung zwischen Spannungsrelaxationsmessung und dilatometrischen Messungen; Kalorimetermessungen dagegen sind bisher kaum durchgeführt. Zu welchen Unterschieden aber Dilatometermessungen und Kalorimetermessungen führen können, zeigen die Ergebnisse von Godovsky und Slonimsky (25), die bei gleichzeitiger Messung des Avrami-Exponenten mit beiden Methoden $n = 4$ bzw. $n = 3$ erhielten.

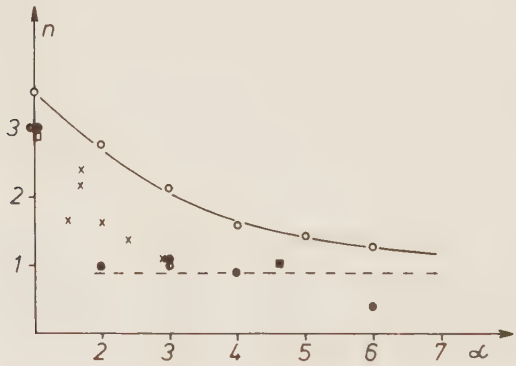


Abb.10: Auftragung des Avrami-Exponenten n gegen die Verlängerung, mit Ergebnissen verschiedener Autoren:
- o Kim und Mandelkern (16)
- x Candia u. Mitarb. (19)
- ◐ Gent (18)
- ◘ Martin und Mandelkern (40)
- ■ Luch und Yeh (34)
- --- Mittelwert - Göritz und Müller (1,3)
- ● eigene Messungen

Zwei Fehlerquellen scheinen vor allem möglich. Zum einen ist bei Kim und Mandelkern durch die Temperaturbehandlung der Proben nach dem Dehnen eine klare Trennung zwischen dehnungsinduzierter und temperaturinduzierter Kristallisation nicht möglich (Candia u. Mitarb. machen hierüber keine näheren Angaben). Zum anderen scheint die exakte Festsetzung von f_o, der Kraft zu Beginn

des Kristallisationsprozesses, Fehlermöglichkeiten zu bieten, wie es auch Luch und Yeh bei entsprechenden Messungen (34) feststellten. Auch findet die Kristallisation noch weiter statt, wenn längst die Spannung auf den Wert Null relaxiert ist, die Probe dehnt sich dann in Verstreckungsrichtung aus.

Diese Fehlermöglichkeiten sind bei den hier beschriebenen kalorimetrischen Messungen auszuschließen, bei denen die Proben in weniger als einer Minute auf die Kristallisationstemperatur gebracht wurden, und bei denen eine klare Trennung von dehnungsinduzierten und temperaturinduzierten Kristallen möglich ist. Die kalorimetrischen Messungen sollten deshalb ein wesentlich unverfälschteres Bild des Kristallisations- und Schmelzverhaltens liefern. Für die temperaturinduzierte Kristallisation bei Naturkautschuk ergibt sich somit folgendes Bild:

Im isotropen Zustand finden wir einen Avrami-Exponenten von $n = 3$. Dies entspricht einem dreidimensionalen sphärischen Wachstum bei athermischer Keimbildung (38,39). Schon geringe Dehnungen (> 100 %) bewirken eine deutliche Änderung des Kristallisationsverhaltens. Es liegt nun ein Avrami-Exponent von $n = 1$ vor, unabhängig vom Dehnungsgrad. Im Bereich zwischen isotropem Zustand und 100 % Dehnung wird es sicherlich Zwischenstufen geben; hier werden Mischungen mit Avrami-Exponenten zwischen 3 und 1 auftreten. Der Avrami-Exponent $n = 1$ bedeutet eindimensionales Wachstum bei athermischer Keimbildung (38,39). Die Keimbildung ist hierbei von der bei Zimmertemperatur auferlegten Dehnung und der dabei erfolgten Kristallisation bestimmt. Von diesen Keimen, wobei auch die schon vorhandenen Kristalle als Keime wirken, erfolgt ein eindimensionales Kristallitwachstum. Dies wird einmal ein fibrilläres Wachstum in Orientierungsrichtung sein, wie man es auf elektronenmikroskopischen Aufnahmen bei Zimmertemperatur sieht (44,45). Andererseits zeigen die in dem hier untersuchten Temperaturbereich kristallisierten Proben aber auch deutlich das Auftreten von Lamellen, senkrecht zur Orientierungsrichtung (33,45). Diese Lamellen treten nicht erst in späteren Stadien der Kristallisation sondern schon in dem Bereich auf, der hier auf die Kinetik hin untersucht wurde. Mit dem Avrami-Exponenten von $n = 1$ läßt sich diese lamellare Kristallisation nur so in Übereinstimmung bringen, daß das Wachstum der Lamellen ausgehend von einem Keim in eindimensionaler Form geschieht, senkrecht zur Orientierungsrichtung. Das heißt, Breite und Dicke der Lamellen sind durch die Keimgröße vorgegeben, es bilden sich keine flächenartigen Lamellen

sondern Lamellenstränge. Solche Lamellenstränge lassen sich auf neueren elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Phillips und Edwards (46) erkennen.

4. Untersuchung der Doppelpeakstruktur der Schmelzendothermen

Wie anfangs erwähnt, zeigte sich bei den Untersuchungen der Kristallisationskinetik des Naturkautschuk bei den Schmelzendothermen des temperaturinduzierten Kristallanteils sowohl bei den isotropen wie auch bei den orientierten Proben eine Doppelpeakstruktur (siehe Abb. 1a). Diese Erscheinung wurde auch schon früher beobachtet (9, 20, 23). Erste Untersuchungen hierzu führten Kim und Mandelkern (26) an isotropem Naturkautschuk und Edwards (27) an orientierten unvernetzten Proben von natürlichem und synthetischem cis-Polyisopren mit unterschiedlichen trans-Anteilen durch. Im weiteren wird der eine, bei tieferen Temperaturen liegende Peak als Tieftemperaturpeak (TTP), der andere als Hochtemperaturpeak (HTP) bezeichnet.

4.1 Versuch der Aufteilung in zwei Anteile

Vor einer ausführlichen Behandlung dieses Schmelzverhaltens und seiner Ursache wurde der Versuch gemacht, den Doppelpeak in seine zwei Anteile aufzuteilen. Hierzu wurde als erstes untersucht, inwieweit durch die etwaige Trägheit des Kalorimeters eine Verschmierung der beiden Anteile vorliegt und ob sich die Schmelzkurve mit der Gerätefunktion entzerren läßt. Für das Abklingen eines Wärmeeffektes wurde hierzu eine Exponentialfunktion der Form

$$h(t) = k \cdot e^{-at}$$

angenommen (47) ($h(t)$ = Höhe des aufgezeichneten Wärmeeffektes zur Zeit t, k und a = Gerätekonstanten).
Das Aufschmelzen einer Indiumprobe zeigte eine befriedigende Gültigkeit dieses Ansatzes, gleichzeitig ergab sich hierbei eine sehr kleine Zeitkonstante des Gerätes. Daher zeigte eine rechnerisch entzerrte Schmelzkurve keinen merklichen Unterschied zu der Originalkurve, die beiden Doppelpeakanteile waren auf diese Weise nicht deutlicher voneinander zu trennen.

Es wurde nun der Versuch gemacht, mit Hilfe eines Kurvenanalysators eine Auftrennung der beiden Peaks zu ermöglichen. Hierzu wurde ein Kurvenanalysator

der Fa. Du Pont (Du Pont 310 Curve Resolver) verwendet, mit dem sich eine gemessene Kurve durch maximal 10 Einzelkurven (Lorentz- oder Gaußform) synthetisieren läßt. Da die gemessenen Schmelzendothermen nicht einfach in zwei einzelne Kurven der oben angeführten Form zu zerlegen waren, wurde folgendes Verfahren angewendet :

Ausgegangen wurde von den Schmelzendothermen lange Zeit kristallisierter isotroper Proben. Diese besitzen einen derart stark ausgeprägten Hochtemperaturpeak, daß dessen Form als weitgehend unverfälscht angesehen werden kann. Dieser Hochtemperaturpeak wurde nun mit zwei Kurven (notwendig wegen der Asymmetrie) nachgebildet, der vollständige Verlauf der Schmelzendothermen wurde nun durch Zuschalten mehrerer weiterer Kurven erreicht, deren Summe als Tieftemperaturpeak angesehen wurde. Eine so erhaltene Aufteilung ist in Abbildung 11 dargestellt, angegeben sind auch die entsprechenden Flächenanteile.

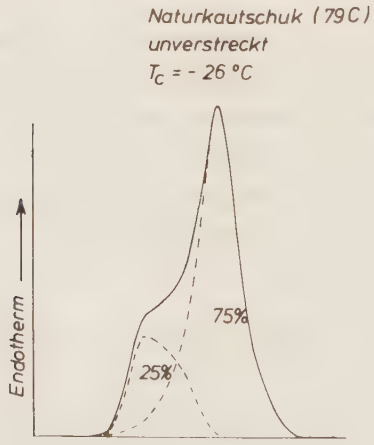


Abb.11: Aufteilung der Schmelzendothermen einer unverstreckten Probe in zwei Anteile mit dem Kurvenanalysator.

Auf diese Weise wurde auch eine Auftrennung für orientierte Proben versucht. Beispiele für eine 100 %-verstreckte Probe zeigt die Abbildung 12 für zwei unterschiedlich große Kristallanteile. Die für diese Probe (78 A , 100 % verstreckt)

bei verschiedenen Kristallisationszeiten erhaltenen Flächenanteile der beiden Peaks sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

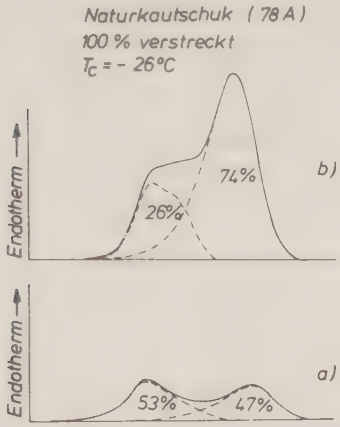


Abb. 12: Auftrennung in die zwei Peakanteile bei einer 100 % verstreckten Probe für
a) geringen Kristallanteil (5.5 %),
b) hohen Kristallanteil (39.9 %).

Für hohe Kristallanteile ergibt sich hierbei, wie auch bei den Messungen von Kim und Mandelkern an unverstrecktem Naturkautschuk (26), für die Anteile von Hochtemperaturpeak und Tieftemperaturpeak ein Verhältnis von etwa 3 : 1 . Bei geringen Kristallanteilen folgt allerdings ein zu den aus dilatometrischen Messungen erhaltenen Werten von Kim und Mandelkern genau entgegengesetztes Ergebnis; in der Anfangsphase der Kristallisation ist der Tieftemperaturpeak bevorzugt. Dieser Unterschied ist der Orientierung zuzuschreiben, da auch wir bei isotropen Proben erst den Hochtemperaturpeak erhielten (siehe Kap. 4.3.1, Abb.18).

Tabelle 4: Aufteilung der Schmelzendothermen des temperaturinduzierten Anteils in die Anteile des Tief- und des Hochtemperaturpeaks. Probe: 78 A, 100 % verstreckt, kristallisiert bei -26°C .

Kristallisations-zeit (in Stunden)	Kristallinität (%)	Anteil des TTP (%)	HTP (%)	HTP / TTP
2 (Abb. 12a)	5.5	53	47	0.88
3	6.7	48	52	1.08
4	9.4	50	50	1.00
5	11.8	48	52	1.08
6	12.8	42	58	1.38
7	15.5	43	57	1.32
8	17.7	42	58	1.38
9	18.4	41	59	1.43
11	21.4	40	60	1.50
15	27.2	42	58	1.38
24	31.7	40	60	1.50
123	33.5	30	70	2.33
4 Monate (Abb.12b)	39.9	26	74	2.84

Die in Tabelle 4 aufgeführte Flächenaufteilung ist zwangsläufig mit gewissen Fehlern behaftet, bedingt durch den Ermessensspielraum, den man bei dem Synthetisieren der Kurve hat. Noch unsicherer wird das Verfahren, wenn man sich die Endothermen stärker orientierter Proben ansieht. Bei einer 500 % verstreckten Probe kann man nicht mehr vom Hochtemperaturpeak ausgehen, hier ist der Tieftemperaturpeak vorherrschend. Eine hiervon ausgehende Auftrennung scheint angebracht, in der Weise, wie in Abbildung 13 dargestellt. Entsprechend gibt es für Proben mittlerer Verstreckgrade eine breite Variationsmöglichkeit; ein Beispiel hierfür gibt in Abbildung 14 die Aufteilung einer 300 % verstreckten Probe. Hierbei wurde für die Aufteilung einmal vom Tieftemperaturpeak (Abb. 14a), zum anderen vom Hochtemperaturpeak (Abb. 14b) ausgegangen.

Die quantitative Aufteilung der beiden Peakanteile ist also durch den vorhandenen Ermessensspielraum erschwert und mit Fehlern behaftet. Ergebnisse wie in Tabelle 4 dargestellt, können nur ein grobes Maß für die Anteile der beiden Peaks in Abhängigkeit von Kristallisationszeit und Kristallisationsgrad darstellen. Für mittlere Verstreckgrade ist eine fundierte Aufteilung überhaupt nicht möglich.

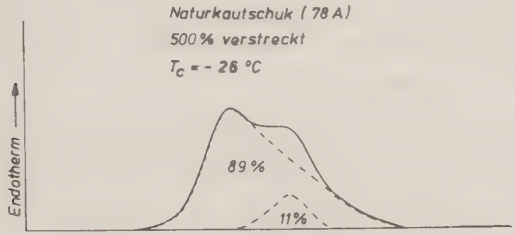


Abb.13: Aufteilung der Schmelzendothermen einer 500 % verstreckten, 10 Tage bei -26°C kristallisierten Probe; Kristallanteil 23 %.

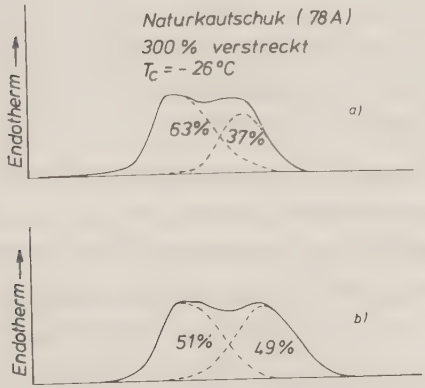


Abb.14: Aufteilungsmöglichkeiten bei einer 300 % verstreckten, 24 Stunden bei -26°C kristallisierten Probe; Kristallanteil 20.5 %.

4.2 Mögliche Gründe für einen Doppelpeak

4.2.1 Allgemeines Auftreten von Mehrfachschmelzpeaks

Fragt man nun nach den Gründen für den Doppelpeak bei den Schmelzendothermen bei Naturkautschuk, so ist festzustellen, daß ein solches Verhalten bei einer Vielzahl polymerer Substanzen auftritt. Die Ursachen hierfür sind unterschiedlicher Art, abhängig von Substanz, Probenvorgeschichte (Kristallisationsbedingungen, Tempern) und den Aufschmelzbedingungen. Diese möglichen Ursachen sollen bei dem hier vorliegenden Material diskutiert werden.

Unterschiedliche Kristallstrukturen verursachen z.B. bei trans-Polyisopren einen Doppelpeak (48). Temperaturabhängige Röntgenmessungen von Kim und Mandelkern (26) zeigten an Naturkautschuk keinen Hinweis auf unterschiedliche Kristallphasen, so daß diese Möglichkeit hier auszuschließen ist. Auch eine Fraktionierung in verschiedene Molekulargewichte während der Kristallisation, wie sie bei Polyäthylen mitunter Mehrfachpeaks hervorruft (49,50), kann bei den hier verwendeten Proben von vernetztem Naturkautschuk nicht auftreten.

Allein durch sich in ihrer Dicke unterscheidende Lamellen werden mehrfache Schmelzübergänge bei Polytetrafluoräthylen (51) und bei Polypropylenoxid (52) erklärt. Auch Edwards (27) versucht eine Deutung des Doppelpeaks bei cis-Polyisopren durch zwei Arten von Lamellen mit unterschiedlicher Dicke und Wachstumsgeschwindigkeit; auf diese Arbeit wird später noch eingegangen.

Ein häufiger und bei vielen Polymeren bekannter Grund für das Auftreten von Mehrfachpeaks in den Schmelzkurven ist Rekristallisation, sei es bereits während des Aufschmelzens, wobei vor allem bei langsamen Aufheizgeschwindigkeiten Kristalle schmelzen, in stabilerer Form wieder kristallisieren und dann erneut aufschmelzen, sei es durch Tempern. Man findet diese Erscheinung bei Polyäthylen (53-55), Polybutylenterephthalat (56), isotaktischem Polystyrol (57,58), Polyäthylenterephthalat (59-61), isotaktischem Polypropylen (62) und Polycaprolactam (63).

4.2.2 Untersuchung der Rekristallisationsmöglichkeit bei Naturkautschuk

Auch bei Naturkautschuk zeigten sich bei früheren Messungen (20, 21, 64) Rekristallisationserscheinungen, dies aber nur bei sehr kleinen Aufheizgeschwindigkeiten ($< 1^{o}$ / min). Bei der geringen Kristallisationsgeschwindigkeit von Naturkautschuk und der hier verwendeten Aufheizrate von 10°/min sollte dagegen Rekristallisation als Ursache für den Doppelpeak ausscheiden. Um dies zu bestätigen, wurden Versuche mit unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten und Temperversuche durchgeführt.

Wenn der Doppelpeak durch Rekristallisation während des Aufheizens hervorgerufen wird, so müßte die Aufheizgeschwindigkeit einen deutlichen Einfluß auf den Verlauf der Schmelzendothermen haben. Hohe Heizraten sollten den aufgeschmolzenen Kristalliten weniger Zeit zum Rekristallisieren lassen, der Hochtemperaturpeak müßte dann also zugunsten des Tieftemperaturpeaks abnehmen; entsprechend sollte bei sehr geringen Aufheizgeschwindigkeiten mehr Material rekristallisieren und der Hochtemperaturpeak verstärkt werden.

Die Aufheizgeschwindigkeiten für Proben von orientiertem, kristallisiertem Naturkautschuk wurden daher variiert in dem Bereich von 1°/min bis 100°/min . Die Schwierigkeit liegt hierbei darin, daß sich geringe Heizraten (1°/min, 2°/min) wie eine Verringerung der Empfindlichkeit des Gerätes auswirken, da pro Zeiteinheit kleinere Wärmemengen umgesetzt werden, der Geräteausschlag also entsprechend geringer wird. Da auch schon bei Heizraten von 10°/min - außer bei Proben mit großer Masse oder hohem Kristallanteil - im größten Empfindlichkeitsbereich gearbeitet wurde, ergaben sich bei diesen geringen Aufheizgeschwindigkeiten nur noch schwache Effekte. Bei sehr hohen Heizraten (50°/min, 100°/min) dagegen macht sich die bei geringen Heizraten zu vernachlässigende Geräteträgheit bemerkbar, die Kurven werden verzerrt.

Trotz dieser Schwierigkeiten in der Auswertung deuten die bei der Variation der Aufheizgeschwindigkeit erhaltenen Schmelzendothermen nicht auf eine Rekristallisation der Probe hin. Bei Heizraten von 20, 10, 5 und 2°/min ändert sich der Doppelpeak nicht, auch die Anteile der beiden Peaks bleiben unverändert. Bei Heizraten von 1°/min ist es schwierig, eine in die eine oder andere Richtung gehende

Aussage zu machen. Bei 50°/min und 100°/min ist trotz starker Verzerrung der Endothermen eine Doppelpeakstruktur weiterhin zu erkennen, eine Bevorzugung des Tieftemperaturpeaks scheint nicht zu erfolgen. Über die Temperaturlage ist zu sagen, daß mit steigender Aufheizgeschwindigkeit beide Maxima, sowohl vom Tieftemperatur- als auch vom Hochtemperaturpeak,zu höheren Temperaturen verschoben werden (im Bereich 2° bis 20°/min um 1-4 Grad); solche Verschiebungen sind im Gerät begründet, wie Eichmessungen mit Benzoesäure bei unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten zeigten.

Die Temperversuche wurden auf folgende Weise durchgeführt: Eine 300 % verstreckte Probe (78 A) wurde 6 Stdn. bei -23°C gekühlt gehalten und dann mit 10°/min aufgeheizt. Die durchgezogene Linie in Abbildung 15 zeigt die so entstandene Schmelzendotherme. Die gleiche Probe wurde nach derselben Behandlung (6 Stdn. bei -23°C) für 20 Sekunden im Temperierbad bei -14°C getempert. Bei der Angabe der Temperzeiten ist berücksichtigt, daß die Probe eine gewisse Zeit bis zum Erreichen der eingestellten Temperatur benötigt, wie Versuche mit einem in den Probenbehälter eingebrachten Thermoelement ergaben. Danach wurde die Probe mit Trockeneis abgeschreckt und in der gewohnten Weise im Kalorimeter aufgeheizt; das Ergebnis ist durch Kurve a in Abbildung 15 dargestellt. In gleicher Weise wurde die Probe auch bei -11, -8, -4 und -1°C getempert und aufgeheizt, die gestrichelten Linien b bis e zeigen in Abbildung 15 das Ergebnis.

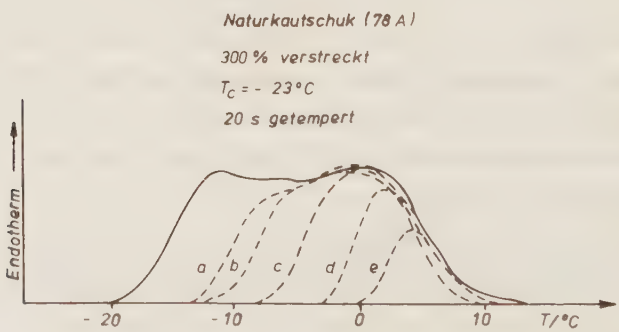


Abb.15: Schmelzendothermen einer 300 % verstreckten, bei -23°C kristallisierten und 20 s bei unterschiedlichen Temperaturen getemperten Probe.
——: ungetemperte Probe ; Tempertemperaturen: a) -14°C, b) -11°C, c) -8°C, d) -4°C, e) -1°C.

Man sieht, daß jeweils diejenigen Kristallite aufgeschmolzen sind, deren Schmelzpunkt unterhalb der Tempertemperatur liegt. Diese aufgeschmolzenen Kristallite bilden sich aber weder beim Abkühlen im alten Temperaturbereich neu, noch rekristallisieren sie in stabilerer Form, wie der unveränderte Verlauf der restlichen Schmelzendothermen beweist. Temperzeiten von 20 Sekunden - diese entsprechen größenordnungsmäßig der Aufheizgeschwindigkeit von 10°/min - sind also zu kurz, um Rekristallisation zuzulassen.

Anders wird dies bei längeren Temperzeiten. Abbildung 16 zeigt die Schmelzendothermen für 280 Sekunden Tempern (d.h. 5 Minuten Aufenthalt im Temperierbad). Die Messungen erfolgten in der gleichen Weise wie vorher. Die durchgezogene Linie zeigt wieder die Schmelzendotherme der ungetemperten Probe, die gestrichelten Linien entsprechen dem Tempern bei -14, -11, -8, -4.5 und $-1^{o}C$. Hier sieht man jetzt deutlich eine Umkristallisation während des Temperns. Diese Erscheinung

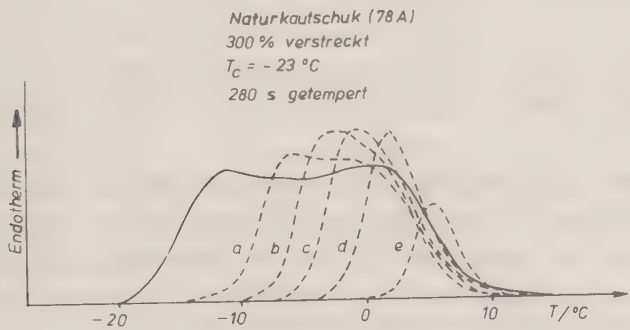


Abb.16: Gleiche Auftragung wie Abbildung 15, aber 280 s getempert. Tempertemperaturen: a) $-14^{o}C$, b) $-11^{o}C$, c) $-8^{o}C$, d) $-4.5^{o}C$, e) $-1^{o}C$.

verstärkt sich bei noch längeren Temperzeiten und deckt sich mit dem Auftreten von Rekristallisation bei Aufheizgeschwindigkeiten von weniger als 1°/min .

Die jeweiligen Kristallanteile nach den beiden unterschiedlichen Temperzeiten sind in Abhängigkeit von der Tempertemperatur in Abbildung 17 dargestellt. Es ist zumindest für die gewählten Temperzeiten keine Abhängigkeit des Kristallanteils von der Temperzeit zu erkennen. Obwohl bei 280 Sekunden Tempern durch Rekristallisation

die Schmelzendothermen in der Form verändert werden, bleiben die Flächen gleich, der Kristallanteil erhöht sich gegenüber der kürzeren Zeit von 20 Sekunden nicht. Eine längere Temperzeit bedingt also ein weitergehendes Aufschmelzen der weniger stabilen Kristallite, eine Umkristallisation.

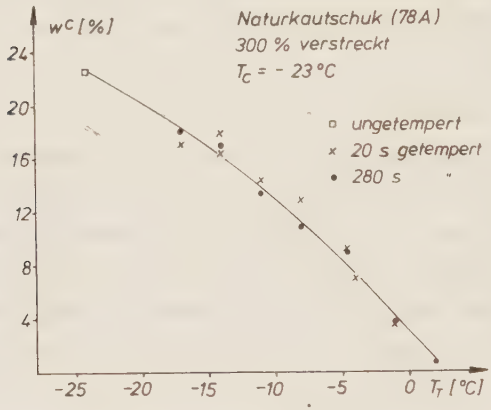


Abb.17: Kristallanteil einer 300 % verstreckten Probe in Abhängigkeit von der Tempertemperatur T_T für Temperzeiten von 20 und 280 s.

Bei der in dieser Arbeit durchweg benutzten Aufheizgeschwindigkeit von 10°/min läßt sich das Auftreten des Doppelpeaks also nicht durch Rekristallisationserscheinungen erklären. Da auch unterschiedliche Kristallstrukturen ausscheiden, muß die Ursache des Doppelpeaks darin liegen, daß während der Kristallisation zwei Kristallarten unterschiedlicher Stabilität gebildet werden. Die Unterschiede beruhen in den je nach Morphologie unterschiedlichen Oberflächenenergien der Kristalle. Zu diesem Ergebnis kamen auch Kim und Mandelkern (26), ohne aber eine nähere Deutung zu geben.

4.2.3 Arbeitshypothese: Gestrecktkettige Kristalle und Faltenkristalle

In einigen Fällen ist es auch möglich, Doppelpeaks in den Schmelzendothermen dem unterschiedlichen Aufschmelzen von gestrecktkettigen Kristallen und Kristallen aus Faltenlamellen zuzuordnen. Dies geschah bei Polyäthylen, kristallisiert unter Druck (65) und durch Dehnung (66), Polystyrol (67) und unter Scherung

kristallisiertem Polypropylen (68). Da auch bei Naturkautschuk elektronenmikroskopische Bilder und Röntgenaufnahmen (44,45,69) die Existenz von Fibrillen und Faltenlamellen zeigen, könnten diese beiden morphologischen Strukturen auch hier den Doppelpeak begründen.

Unter diesem Gesichtspunkt wurde daher das Schmelzverhalten, die Beeinflussungsmöglichkeit der beiden Anteile der Schmelzendothermen, eingehend untersucht. Variiert wurden hierbei Vernetzungsgrad, Orientierungsgrad und Kristallisationszeit.

4.3 Untersuchung des Schmelzverhaltens

4.3.1 Einfluß des Vernetzungsgrades

Wenn die Doppelpeakstruktur auf gestrecktkettige und auf Faltenkristalle zurückgeführt werden kann, so sollte der Vernetzungsgrad der Probe einen Einfluß auf die Gestalt der Schmelzendothermen haben, und zwar speziell auf den von den Faltenkristallen herrührenden Anteil. Mit steigender Vernetzungsdichte sollte die Kettenfaltung behindert werden, bis schließlich die Abstände zwischen den benachbarten Vernetzungspunkten so gering werden, daß eine Faltung unwahrscheinlich wird. Falls also einer der beiden Peaks in seiner Größe eine Änderung in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad erfährt, so könnte man diesen Peak dem Aufschmelzen von Faltenkristallen zuordnen.

Es wurden unverstreckte Proben unterschiedlicher Vernetzung (79 A, 78 A, 76 A, 75 A, siehe Tab. 1) bei -26°C kristallisiert und dann aufgeschmolzen. Das Ergebnis zeigt Abbildung 18 . Aufgetragen sind hier von oben nach unten die Schmelzendothermen für die verschiedenen Vernetzungsgrade (angegeben ist die Zahl der statistischen Ketteneinheiten m zwischen den Vernetzungspunkten), jeweils für zwei verschiedene Kristallisationsgrade. Da mit steigender Vernetzung die Kristallisation merklich behindert wird und die Kristallisationsgeschwindigkeit abnimmt, sind die abgebildeten Endothermen bei unterschiedlichen Kristallisationszeiten gewonnen. Um die Kurven miteinander vergleichen zu können, wurden diese Zeiten so gewählt, daß sich vergleichbare Kristallanteile ergaben. In der Abbildung 18 sind daher links Schmelzendothermen aus dem Kristallisationsbeginn mit Kristallanteilen

von 1 - 2 % aufgeführt, rechts sieht man Kurven von fortgeschrittener Kristallisation mit Kristallanteilen von 8 - 11 %. Die abgebildeten Schmelzendothermen sind jeweils auf Meßempfindlichkeit und Probenmasse normiert.

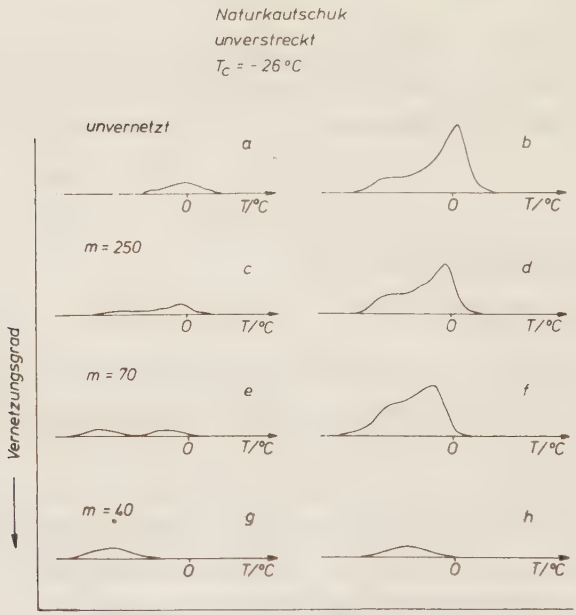


Abb. 18: Schmelzendothermen isotroper Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte. Kristallanteil $W^c(t)$ und Kristallisationszeit t:
a) $W^c(t)$ = 1.6 %, t = 2.5 h ; b) $W^c(t)$ = 10.7 %, t = 4.5 h ;
c) $W^c(t)$ = 1.6 %, t = 5 h ; d) $W^c(t)$ = 8.8 %, t = 10 h ;
e) $W^c(t)$ = 1.4 %, t = 2 d ; f) $W^c(t)$ = 10.5 %, t = 8 d ;
g) $W^c(t)$ = 1.3 %, t = 10 d ; h) $W^c(t)$ = 1.3 %, t = 43 d .

Bei der unvernetzten Probe sieht man im Anfangsstadium nur den Hochtemperaturpeak. Mit zunehmender Kristallisationszeit wächst auch der Tieftemperaturpeak heraus, wobei der Hochtemperaturpeak weiterhin den Hauptteil bildet.

Bei schwacher Vernetzung (m = 250) taucht auch schon bei geringen Kristallisationsgraden der Tieftemperaturpeak auf. Dieser ist auch bei längeren Kristallisationszeiten etwas stärker als bei der unvernetzten Probe, der Hochtemperaturpeak überwiegt aber immer noch deutlich.

Mit steigender Vernetzungsdichte (m = 70) wird der Hochtemperaturpeak weiter behindert, der Tieftemperaturpeak nimmt weiter zu. Bei der am stärksten vernetzten Probe (m = 40) schließlich taucht nur noch der Tieftemperaturpeak auf, ein höherer Kristallisationsgrad ließ sich bei den durchgeführten Versuchen nicht erreichen.

Es zeigt sich also, daß mit zunehmender Vernetzungsdichte der Hochtemperaturpeak immer stärker behindert wird, so daß man diesen dem Aufschmelzen von Lamellen zuordnen kann.

4.3.2 Einfluß des Orientierungsgrades

Ebenso wie der Vernetzungsgrad, so sollte auch die Orientierung der Probe, ihr Dehnungsgrad, einen Einfluß auf die Kristallisation und damit auf die Form der Schmelzendothermen haben. Während ein steigender Vernetzungsgrad eine Kettenfaltung in Lamellen behindert, sollte steigende Orientierung eine Kristallisation in gestrecktkettiger Form verstärken und den diesen Kristallen zuzuordnenden Peak - nach den Ergebnissen des letzten Abschnitts den Tieftemperaturpeak - begünstigen.

Es wurden schwach vernetzte Proben (78 A) mit unterschiedlichem Orientierungsgrad (100, 200, 300, 500 und 600 % Dehnung) bei -26°C kristallisiert und in der üblichen Weise im Kalorimeter aufgeschmolzen. Beispiele für die so erhaltenen Schmelzendothermen zeigt die Abbildung 19. In dieser Abbildung sind von oben nach unten die Endothermen von Proben mit 100, 200, 300 und 500 % Dehnung für jeweils drei unterschiedliche Kristallisationszeiten aufgeführt: links für eine Kristallisationszeit von 1 h (bei 200 % 1.5 h), in der Mitte für 24 h (bei 100 % 17.5 h) und rechts für 4 Monate (bei 500 % 3.5 Monate). Die abgebildeten Endothermen sind bezüglich Meßempfindlichkeit und Probenmasse normiert, so daß die Fläche jeweils als Maß für den Kristallanteil dienen kann.

Für 100 und 200 % Dehnung ergibt sich ein gleichartiges Erscheinungsbild: mit steigender Kristallisationszeit und steigendem Kristallanteil nimmt der Hochtemperaturpeak stärker zu als der Tieftemperaturpeak und bildet den Hauptanteil.

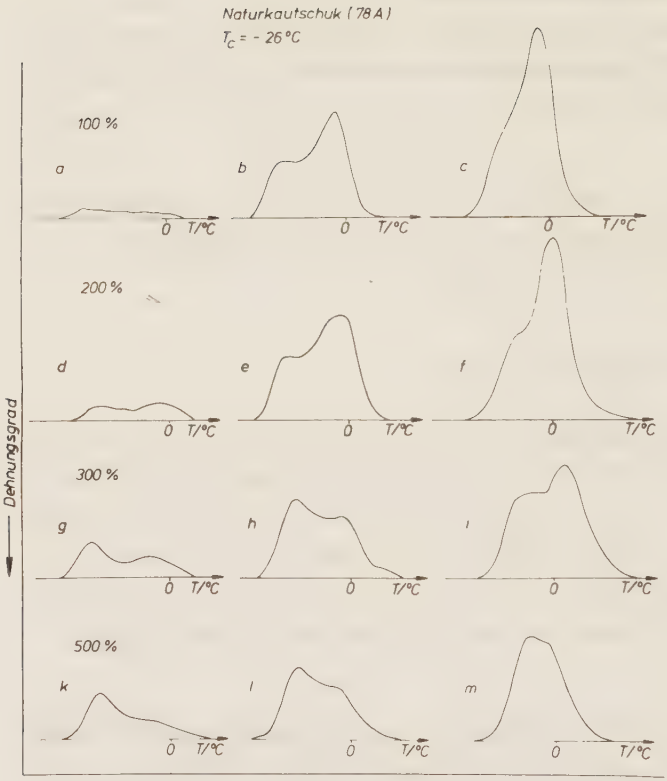


Abb. 19: Schmelzendothermen unterschiedlich stark orientierter Proben für kurze, mittlere und lange Kristallisationszeiten. Kristallisationsgrad $W^c(t)$ und Kristallisationszeit t:
a) $W^c(t)$ = 2.6 %, t = 1 h; b) $W^c(t)$ = 26.2 %, t = 17.5 h;
c) $W^c(t)$ = 39.9 %, t = 4 Monate; d) $W^c(t)$ = 5.2 %, t = 1.5 h;
e) $W^c(t)$ = 29.6 %, t = 24 h; f) $W^c(t)$ = 40.6 %, t = 4 Monate;
g) $W^c(t)$ = 8.3 %, t = 1 h; h) $W^c(t)$ = 23.5 %, t = 24 h;
i) $W^c(t)$ = 32.5 %, t = 4 Monate; k) $W^c(t)$ = 12.%, t = 1 h;
l) $W^c(t)$ = 20.7 %, t = 24 h; m) $W^c(t)$ = 26.3 %, t = 3.5 Monate.

Mit höherer Orientierung ändert sich dies: Bei 300 % Dehnung zeigt sich für kurze und mittlere Kristallisationszeiten eine deutliche Bevorzugung des Tieftemperaturpeaks. Erst nach langen Kristallisationszeiten nimmt auch hier der Hochtemperaturpeak zu, aber nicht in dem Maße wie bei geringeren Dehnungen. Diese Erscheinung

verstärkt sich bei der 500 % verstreckten Probe, bei der für alle Kristallisationszeiten der Tieftemperaturpeak überwiegt. Während bei niedrigen Dehnungsgraden auch gleich zu Beginn der Kristallisation (Kristallanteil < 2 %) sowohl der Hoch- als auch der Tieftemperaturpeak auftreten, zeigt eine 600 % verstreckte Probe bis zu Kristallanteilen von 2 - 3 % allein den Tieftemperaturpeak.

Unabhängig vom Dehnungsgrad verändert sich mit steigender Kristallisationszeit nicht nur der Hochtemperaturpeak, sondern die Kristalle, sowohl vom Hoch- als auch vom Tieftemperaturpeak, werden stabiler, das Aufschmelzen verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Dies ist in der Abbildung 20 dargestellt, in der die Schmelzendothermen der Abbildung 19 so aufgetragen sind, daß für jeden Orientierungsgrad die drei Kurven unterschiedlicher Kristallisationszeit übereinander gezeichnet sind.

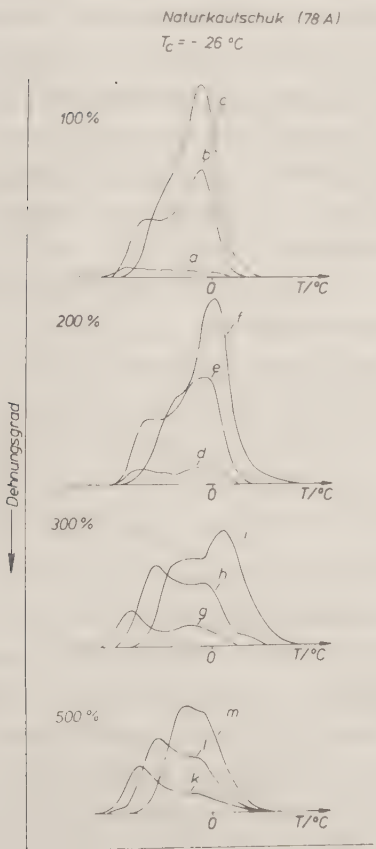


Abb. 20:
Schmelzendothermen der Abbildung 19; die Kurven unterschiedlicher Kristallisationszeiten sind jeweils für die einzelnen Orientierungsgrade übereinander gezeichnet.

4.4 Diskussion

Die Untersuchung des Schmelzverhaltens von Naturkautschuk in Abhängigkeit von Vernetzungsgrad, Orientierungsgrad und Kristallisationszeit ergibt in Übereinstimmung mit unserer Hypothese des unterschiedlichen Aufschmelzens von gestrecktkettigen und gefalteten Kristallen als Ursache für den Doppelpeak folgendes Bild: Mit steigender Kristallisationszeit, d.h. zunehmendem Kristallanteil, verstärkt sich der Anteil des Hochtemperaturpeaks, ein zunehmender Vernetzungsgrad behindert den Hochtemperaturpeak, mit wachsender Orientierung verstärkt sich der Tieftemperaturpeak, der Hochtemperaturpeak wird behindert. Hiernach muß man den Tieftemperaturpeak dem Aufschmelzen der gestrecktkettigen Kristalle und den Hochtemperaturpeak den Faltenlamellen zuordnen.

Ein Vergleich der hier vorliegenden Ergebnisse mit denen anderer Autoren (26, 27), ist nur für unvernetzte oder schwach vernetzte isotrope Proben möglich. Ein Unterschied zeigt sich in der Anfangsphase der Kristallisation, zumindest in der Einschätzung der Ergebnisse. Nach Edwards tritt bei kurzen Kristallisationszeiten allein der Hochtemperaturpeak auf, erst bei längerer Kristallisationszeit wächst der Tieftemperaturpeak heraus (27). Ähnlich sehen es auch Kim und Mandelkern, denenzufolge die Intensität des Tieftemperaturpeaks am stärksten beim höchsten Kristallanteil ist (26). Unsere Ergebnisse ergeben ein anderes Bild. Abgesehen von stärker vernetzten und orientierten Proben - hier treten gleich in der Anfangsphase sowohl der Tief- als auch der Hochtemperaturpeak auf - zeigen auch unsere Ergebnisse an unvernetzten Proben bei geringen Kristallisationszeiten (Kristallanteile unter 2 % !) nur den Hochtemperaturpeak, erst danach wächst auch der Tieftemperaturpeak. Mit fortdauernder Kristallisation nimmt dann zwar auch der Tieftemperaturpeak zu, in weit stärkerem Maße gilt dies aber für den Hochtemperaturpeak; er vor allem wird durch lange Kristallisationszeiten begünstigt.

Edwards legt dem Auftreten des Doppelpeaks zwei unterschiedliche Arten von Lamellen (α und β) zu Grunde, die sich in Wachstumsgeschwindigkeit und Dicke unterscheiden. Hierbei soll die zweite Sorte, die niedrig schmelzenden β-Lamellen, erst während der sich in der Avrami-Auftragung abzeichnenden Sekundärkristallisation (siehe oben) gebildet werden (27). Hierzu ist zu sagen, daß die Sekundärkristallisation erst bei hohen Kristallanteilen eine Rolle spielt, wohingegen der

der Doppelpeak schon bei sehr geringen Kristallisationsgraden deutlich auftritt.

Gegen die Deutung von Edwards spricht weiterhin, daß er diese zwei Lamellenarten nur an unvernetzten Proben von synthetischem Kautschuk und mit hohen trans-Anteilen fand, an Naturkautschuk konnte er sie nicht nachweisen. Auch die Aufnahmen von Luch und Yeh an vernetzten, isotropen und orientierten Naturkautschukproben (45), stützen seine Annahme nicht.

Unsere Zuordnung der beiden Peaks zu dem Aufschmelzen von gestrecktkettigen Kristallen und von Faltenkristallen wird unterstützt durch eine Arbeit von Gaylord und Lohse (70). In dieser Arbeit wird gezeigt, daß der Wechsel in der Kristallisationsmorphologie - gemeint ist der Wechsel von gestrecktkettigen Kristallen zu Faltenkristallen, wie er sich bei "shish-kebab" -Strukturen zeigt - hervorgerufen durch die Deformation des Netzwerkes, aus Entropieänderungen in den amorphen Gebieten des Polymermoleküls während der Kristallisation resultiert.

Gaylord und Lohse berechnen die Freie Energie in Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad und von der Dehnung für Kristalle ohne Falten, d.h. gestrecktkettige Kristalle, und für Kristalle mit Falten. Hierbei gelangen sie zu folgenden Formeln für die Freie Energie (f gibt die Zahl der Falten pro Kette im Kristall an) (70):

gestrecktkettig:

f = 0 :

$$\Delta F = \sigma_{em} - N W^c \Delta G_\mu + \frac{k T}{2(1 - W^c)} \left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} + 3 N W^{c\,2} - 2 \alpha W^c \left(\frac{6N}{\pi}\right)^{1/2} \right) - \frac{3 k T}{2} \qquad [3]$$

gefaltet:

f gerade :

$$\Delta F = \sigma_{em} + f \sigma_e - N W^c \Delta G_\mu + \frac{k T}{2\left(1 - W^c - \frac{\psi f}{N}\right)} \left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} + \frac{3}{N} (f^2 a^2 + \rho^2) - 2 \alpha \left(\frac{6}{\pi N}\right)^{1/2} (f^2 a^2 + \rho^2)^{1/2} \right) - \frac{3 k T}{2} \qquad [4]$$

mit $\rho = \frac{N W^c}{(f + 1)}$

f ungerade :

$$\Delta F = \sigma_{em} + f\,\sigma_e - N W^c \Delta G_\mu + \frac{k\,T}{2\,(1 - W^c - \frac{\psi f}{N})} \left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} + \frac{3}{N} f^2 a^2 - 2\alpha \left(\frac{6}{\pi N} \right)^{1/2} f a \right) - \frac{3\,k\,T}{2} \qquad [5]$$

Hierbei bedeutet:

σ_m = Freie Energie der Grenzfläche zwischen kristallinen und amorphen Bereichen der Kette

σ_e = Freie Energie der Faltenoberfläche

N = Zahl der Kettenglieder

W^c = Kristallisationsgrad

ΔG_μ = Freie Schmelzenergie $\qquad \Delta G_\mu = \Delta H_\mu (1 - T / T^o_M)$

ΔH_μ = Schmelzenthalpie

T = absolute Temperatur, bei der Kristallisation auftritt

T^o_M = Kristallisationstemperatur eines perfekten Kristalls ohne Spannung

k = Boltzmannkonstante

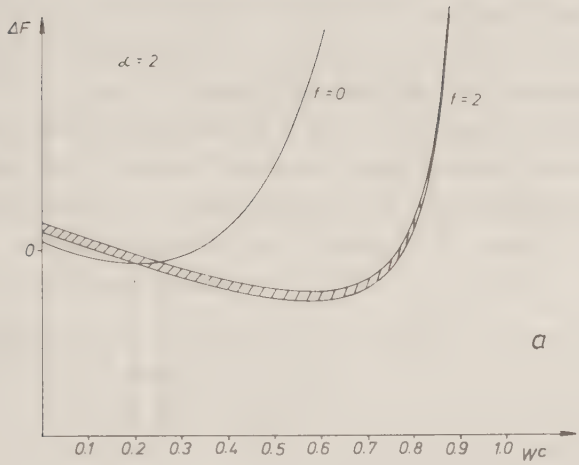
α = Dehnung

ψ = Zahl der Kettenglieder in der Falte

a = Kettendicke

ρ = Kristalldicke

Gaylord und Lohse wendeten diese Formeln auf Polyäthylen an. Die Anwendung auf Naturkautschuk zeigen die Abbildungen 21a und b . Aufgetragen sind hier die Freien Energien für ungefaltete Kristalle (f = 0) und für Kristalle mit zwei Falten pro Kette (f = 2) in Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad W^c für 100 bzw. 500 % Dehnung, berechnet nach den Formeln [3] und [4]. Der Fall von Kristallen mit einer Falte ist der Übersichtlichkeit halber nicht mit aufgeführt; an der grundsätzlichen Aussage der Kurven ändert sich hierdurch nichts.



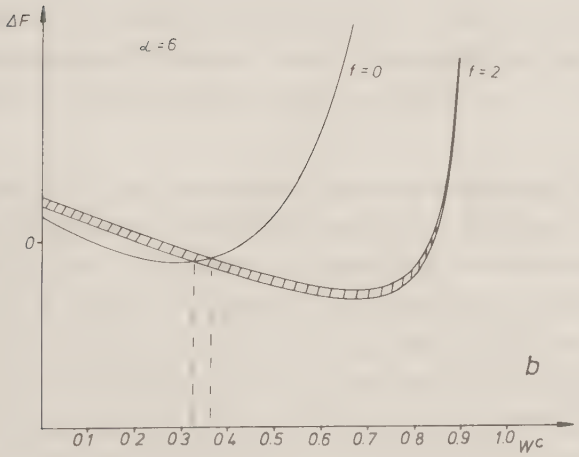


Abb. 21: Die Freie Energie der Kristallisation von vernetztem Naturkautschuk (78) als Funktion des Kristallanteils W^c gemäß Gl. [3] und [4] (70) für Dehnungen von
a) $\alpha = 2$
b) $\alpha = 6$.

In Gleichung [4] geht ein die Freie Energie der Faltenoberfläche σ_e. Für Naturkautschuk fanden sich in der Literatur keine sicheren Angaben für diese Oberflächenenergie. Die Berechnung erfolgte daher mit zwei verschiedenen Werten: σ_e = 2000 cal/mol und σ_e = 4000 cal/mol. Es ergaben sich hierdurch nur geringe Unterschiede im Kurvenverlauf, dargestellt durch die schraffierten Flächen. Auf die Möglichkeit, mit dieser Berechnung Aussagen über das Auftreten von gestrecktkettiger Kristallisation und Kristallisation in Falten zu machen, hat diese leichte Unsicherheit im Kurvenverlauf keinen Einfluß. Für die übrigen Variablen wurden folgende Werte eingesetzt:

σ_{em} = 3300 cal/mol
N = 252
ΔH_μ = 1040 cal/mol (21)
T = 225°K
T_m^o = 301°K
ψ = 7 (nach Kalottenmodell)
a = $4 \cdot 10^{-8}$ cm

Für σ_{em} und a orientierten wir uns an den Werten von Polyäthylen, σ_{em} hat keinen Einfluß auf die Aussage aus den Auftragungen, da es als additiver Faktor auf beide Kurven, für f = 0 und f = 2, gleich wirkt, der Einfluß von Fehlern in a ist zu vernachlässigen.

Abbildung 21a zeigt die Ergebnisse für einen Dehnungsgrad von 100 %. Man sieht, daß zu Beginn der Kristallisation die gestrecktkettigen Kristalle eine geringere Freie Energie haben als die Faltenkristalle, mit steigendem Kristallanteil wird dann aber die Freie Energie für Faltenkristalle geringer als die für gestrecktkettige Kristalle. Der Übergang von der thermodynamischen Begünstigung der Bildung gestrecktkettiger Kristalle zu der von Faltenkristallen liegt etwa bei 20 % Kristallinität. Da bei geringeren Kristallanteilen der Unterschied in der Freien Energie beider Kristallarten nur gering ist, besteht auch hier schon eine gewisse Bildungswahrscheinlichkeit für Faltenkristalle. Bei höheren Kristallanteilen ist dann die Bildung von Faltenkristallen bevorzugt. Bei einem Dehnungsgrad von 500 % (Abb. 21b) verschiebt sich der Schnittpunkt zwischen den Kurven für f = 0 und f = 2 zu höheren Kristallanteilen, erst bei einem Kristallisationsgrad von mehr als 30 % sind Faltenkristalle bevorzugt, vorher ist die Bildung von gestrecktkettigen Kristallen wahrscheinlicher.

Dieses Verhalten stimmt mit den DSC-Messungen dieser Arbeit überein (siehe Abb. 19). Auch hier zeigte sich mit steigender Kristallisationszeit, d.h. steigendem Kristallanteil, eine Bevorzugung des dem Aufschmelzen von Faltenkristallen zugeordneten Hochtemperaturpeaks. Auch die grobe Aufteilung in die beiden Peakanteile (siehe Tab.4) ergab bei geringen Kristallanteilen ein Überwiegen des Tieftemperaturpeaks und bei hohen Kristallanteilen einen größeren Anteil für den Hochtemperaturpeak. Mit steigender Dehnung der Proben überwog der den gestrecktkettigen Kristallen zugeordnete Tieftemperaturpeak, der Hochtemperaturpeak trat hier zu Beginn der Kristallisation gar nicht auf und erreichte einen nennenswerten Anteil erst bei hohen Kristallanteilen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die detaillierten Untersuchungen des Schmelzverhaltens von Naturkautschuk in Abhängigkeit von Vernetzung und Orientierung auf zwei Arten von Kristallen, gestrecktkettige Kristalle und Faltenkristalle, als Ursache für den Doppelpeak in den Schmelzendothermen hindeuten. Diese Annahme wird durch die Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen von Gaylord und Lohse gestützt.

5. Schrumpfmessungen

5.1 DSC-Messungen

In den bisherigen Abschnitten wurde das Aufschmelzen der temperaturinduziert gebildeten Kristalle stets so verfolgt, daß die orientierten Proben beim Aufheizen im Kalorimeter ihre Orientierung beibehielten und nicht schrumpfen konnten. Zum Vergleich hierzu wurden nun Messungen durchgeführt, bei denen die Proben beim Aufschmelzen frei schrumpfen konnten.

Experimentell ergab sich das Problem, die Proben einerseits im verstreckten Zustand kristallisieren zu lassen, ihnen aber andererseits beim Aufheizen die Möglichkeit zum freien Schrumpfen zu geben. Hierzu wurden Proben (78 A) bei Zimmertemperatur auf 100 bzw. 300 % verstreckt. In einer Halterung eingespannt, wurden diese dann bei -23°C in einem Kühlraum so lange gekühlt gehalten, bis sie durch die Ausbildung eines genügend hohen Kristallanteils relaxiert waren und nicht mehr unter Spannung standen. Danach wurden die Proben aus der Verstreckhalterung genommen, zerteilt und in die Probenpfännchen für das Kalorimeter gebracht. Durch dieses Arbeiten im Kühlraum ist eine geringfügige Erwärmung der Proben bis auf ca. -20°C nicht auszuschließen. Das Einbringen der Proben und Aufheizen im Kalorimeter erfolgte dann in der früher beschriebenen Weise (siehe Abschn. 2.2.3).

Beispiele der so erhaltenen Schmelzkurven sind in den durchgezogenen Kurven der Abbildungen 22 und 23 dargestellt (Abb. 22a und 23a). Die Abbildungen zeigen die Schmelzendothermen von zwei Proben, die 100 bzw. 300 % verstreckt und 3 Wochen bei -23°C gekühlt wurden.

Die in orientiertem Zustand temperaturinduziert gebildeten Kristalle erwiesen sich bei diesen Messungen als recht stabil. Erwartet wurde, daß schon kurz nach Schmelzbeginn durch das Aufschmelzen der ersten Kristalle das Schrumpfen der Probe einsetzen und dieses das Aufschmelzen der restlichen Kristalle nach sich ziehen würde. Demgegenüber ging das Aufschmelzen allmählich mit steigender Temperatur vor sich, erst oberhalb von -4°C - bei den 300 % verstreckten Proben etwas früher als bei denen mit 100 % Dehnung - schmolz mit einem Maximum bei -1 bis -2°C der Rest der Kristalle auf. Dieses Verhalten änderte sich auch bei langsamen Aufheizgeschwindigkeiten (2°/min) nicht.

Diese Stabilität der Kristalle wird durch die restlichen - in den Abbildungen 22 und 23 gestrichelt dargestellten - Schmelzendothermen verdeutlicht. Während die Probe für die Kurve a in Abbildung 22 in einem Durchgang aufgeheizt wurde, wurden weitere Proben sodann bis auf jeweils -6.5, -5, -2.5 und -1.5°C aufgeheizt.

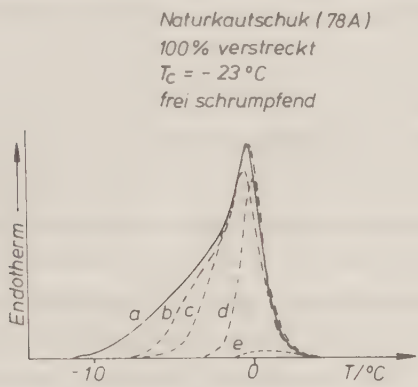


Abb. 22: a) Schmelzendotherme einer 100 % verstreckten Probe, frei schrumpfend, 3 Wochen kristallisiert bei -23°C;
b-e) Schmelzendothermen der gleichen Probe nach Aufheizen bis -6.5°C (b), -5°C (c), -2.5°C (d) und -1.5°C (e).

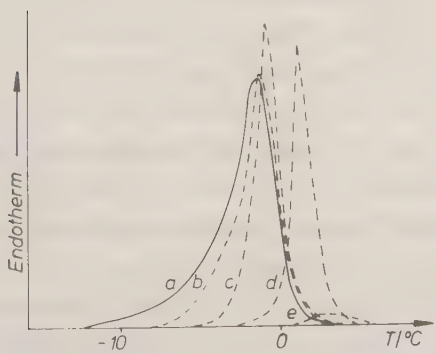


Abb. 23: a) Schmelzendotherme einer 300 % verstreckten Probe, frei schrumpfend, 3 Wochen kristallisiert bei -23°C;
b-e) Schmelzendothermen der gleichen Probe nach 15 Minuten Tempern bei -10°C (b), -7.5°C (c), -4.5°C (d) und -2.5°C (e).

Der Aufheizvorgang wurde dann unterbrochen, die Probe abgekühlt und danach wieder - diesmal bis zum Ende des Schmelzvorgangs - aufgeheizt. Die beim zweiten Aufheizen erhaltenen Schmelzendothermen sind in den Kurven b bis e der Abbildung 22 gestrichelt dargestellt, die Schmelzkurven sind jeweils auf gleiche Probenmasse normiert. Ähnlich den Temperversuchen an Proben mit festen Enden (siehe Abb. 15), schmilzt jeweils nur ein Teil der Kristallite auf, der Rest aber bleibt hiervon unbeeinflußt.

Auch in Abbildung 23 zeigt die Kurve a die Schmelzendotherme einer 300 % verstreckten, 3 Wochen bei -23°C kristallisierten Probe beim ersten durchgehenden Aufheizen. Gleiche Proben wurden nun 15 Minuten bei -10, -7.5, -4.5 und -2.5°C getempert, wieder abgekühlt und erneut, nun bis zum Schmelzende, aufgeheizt. Diese Schmelzendothermen sind in den Kurven b bis e gestrichelt wiedergegeben. Auch hier wurden die Schmelzkurven in Bezug auf die Probenmasse normiert. Obwohl die Proben 300 % verstreckt waren und die Möglichkeit zum freien Schrumpfen hatten, zeigt sich bei nicht zu hohen Tempertemperaturen deutlich eine Umkristallisation, besonders deutlich bei Abbildung 23d. Erst oberhalb von -3°C schmilzt das Kristallgefüge auf, die Probe schrumpft.

5.2 Thermomechanische Messungen

Um Aufschluß über den eigentlichen Schrumpfvorgang der Proben beim Aufheizen mit freien Enden zu erhalten, wurden Messungen mit dem Thermomechanischen Analysator durchgeführt. Die Proben (78 B) von 1.5 mm Breite und - je nach dem angestrebten Verstreckungsgrad - 2 bis 4 mm Länge, wurden in dem TMA befestigt und soweit belastet, daß sich der gewünschte Dehnungsgrad (100, 200, 300 % Dehnung) einstellte. Die Probe wurde dann 5 h lang bei der Kristallisationstemperatur von -26°C bzw. -18°C gekühlt gehalten. Hiernach wurde die Probe wieder entlastet, wobei sie auch nach dieser relativ kurzen Kristallisationszeit schon soweit kristallisiert war, daß sie die durch die vorher auferlegte Belastung erzielte Verstreckung beibehielt. Die Probe wurde nun bis auf -100°C abgekühlt und dann aufgeheizt.

Ein exakter Vergleich dieser Messungen mit den DSC-Messungen des letzten Abschnitts ist leider nicht möglich. Zum einen war es nicht möglich, die Proben ebenso wie bei den DSC-Messungen über einen Zeitraum von mehreren Wochen auskristallisieren zu lassen, da zur Kühlung laufend in kurzen Abständen flüssiger Stickstoff

nachgefüllt werden mußte. Ferner ließ sich auch nach Entfernen der für die Probendehnung nötigen Belastung nicht der Fall einer völlig unbelasteten Probe erzielen, da diese stets noch mit dem beweglichen Teil des TMA belastet blieb. Die Probe konnte durch diese Behinderung nicht wieder vollständig auf ihre Ausgangslänge schrumpfen. Das Abkühlen der Probe auf die Kristallisationstemperatur und später auf die Temperatur des Meßbeginns ließ sich nicht so schnell durchführen wie bei den DSC-Messungen. Auch während der Kristallisation ergab sich zwangsläufig ein Unterschied. Während bei den DSC-Messungen die Probe unter konstanter Länge kristallisierte und hierbei relaxierte, geschah bei den TMA-Messungen die Kristallisation unter konstanter Belastung, die Probe verlängerte sich hierbei.

Ein Beispiel der bei diesen Schrumpfmessungen erhaltenen Meßkurven ist in Abbildung 24 dargestellt. Aufgetragen ist die Längenänderung der Probe gegen die Temperatur. Die Abbildung zeigt für zwei verschiedene Meßempfindlichkeiten das Verhalten einer 300 % verstreckten und 5 h bei -26°C kristallisierten Probe. Die Aufheizgeschwindigkeit beträgt 2°/min.

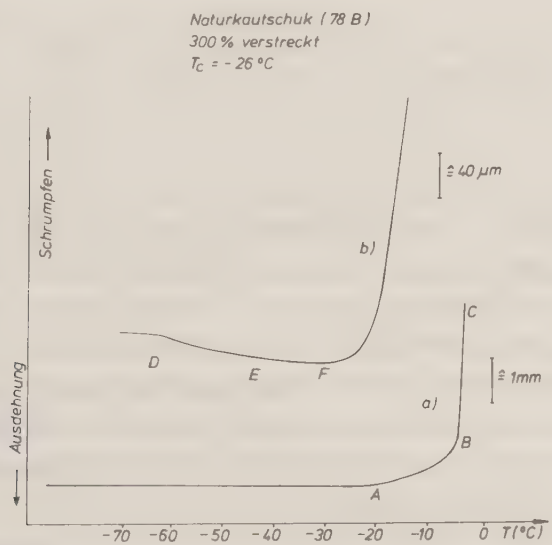


Abb. 24: Längenänderung einer 300 % verstreckten, 5 h bei -26°C kristallisierten Probe in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei unterschiedliche Registrierempfindlichkeiten.

Bei der geringen Empfindlichkeit (Abb. 24a) erkennt man bei etwa -20°C (A) deutlich ein allmähliches Einsetzen des Schrumpfes. Der Hauptanteil des Schrumpfens beginnt aber erst bei ca. -5°C (B), vergleichbar dem bei dieser Temperatur sich verstärkenden Aufschmelzen im DSC. Der Schrumpfvorgang ist nicht - wie es in der Darstellung erscheint - bei C beendet, sondern aus apparatetechnischen Gründen ließ sich der Schrumpfvorgang nur über einen begrenzten Bereich aufzeichnen. Bei größerer Empfindlichkeit (Abb. 24b) erkennt man zuerst den Beginn des Glasübergangs bei -65°C (D). Es zeigt sich sodann, daß der Schrumpf, wenn auch nur schwach, schon bei Temperaturen einsetzt, die unterhalb der Kristallisationstemperatur liegen (F). Diese geringe Kontraktion ist in der unempfindlichen Darstellung nicht erkennbar. Dies dürfte einmal an der durch die kurze Kristallisationszeit bedingten geringen Stabilität der kristallinen Struktur liegen. Ein weiterer Grund wird die durch das langsame Abkühlen auch noch unterhalb der eigentlichen Kristallisationstemperatur mögliche - wenn auch geringfügige - Kristallisation sein. Diese Kristalle schmelzen jetzt beim Aufheizen auch vorher auf.

Die durchgeführten Messungen dienten auch dazu, den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der temperaturinduziert kristallisierten orientierten Proben zu bestimmen, um einen Vergleich mit den sich aus den verstreckungskalorimetrischen Messungen ergebenden Koeffizienten (siehe Kap. 6) zu haben. Hierzu wurde das lineare Kurvenstück zwischen dem Ende des Glasübergangs und dem Beginn des Schrumpfens (E - F) verwendet. Um einen besseren Vergleich zu den bei -20°C durchgeführten verstreckungskalorimetrischen Messungen und um ein längeres auswertbares Kurvenstück vor dem Schrumpfbeginn zu haben, wurde diese Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten auch bei einer bei -18°C kristallisierten Probe durchgeführt. Das Ergebnis unterscheidet sich nicht von den bei der niedrigeren Temperatur gewonnenen. Die so bestimmten Ausdehnungskoeffizienten streuen zwischen Werten von $\beta = 4 \cdot 10^{-5}$ und $\beta = 10 \cdot 10^{-5}$ / Grad und ließen daher auch keine Abhängigkeit vom Dehnungsgrad der Probe erkennen.

5.3 Diskussion

Ein exakter Vergleich von DSC-Messungen mit festen und mit losen Enden untereinander und mit den TMA-Messungen ist wegen der unterschiedlichen Kristallisationsbedingungen schwierig. Dennoch zeigt sich, daß beim Aufheizen von orientiert kristallisierten Proben mit der Möglichkeit frei zu schrumpfen, dieses Schrumpfen zum überwiegenden Teil erst dann erfolgt, wenn bereits ein beträchtlicher Anteil der Kristalle aufgeschmolzen ist. Bei den hier gewählten Kristallisationstemperaturen geschieht dies nicht unterhalb von $-4^{o}C$.

Betrachtet man die bei der Untersuchung des Doppelpeaks im letzten Kapitel gewonnenen Ergebnisse - der Hochtemperaturpeak wurde dem Aufschmelzen von Lamellenkristallen zugeordnet - so folgt für die hier untersuchten Dehnungsgrade, daß das Schrumpfen erst mit dem Schmelzen der Lamellen einsetzt. Hierbei ist das eigentliche Schrumpfen der Probe gemeint, demgegenüber die anfängliche allmähliche Kontraktion nur einen geringen Anteil ausmacht. Umgekehrt kann man folgern, daß die Bildung dieser Lamellen also auch für die Spannungsrelaxation während der Kristallisation verantwortlich ist. Dies ist auf den ersten Blick überraschend, da die Kristallisation in Lamellen, die sicherlich auch einen beträchtlichen Anteil an Kettenfaltungen haben, eher ein Anwachsen der Spannung zur Folge haben sollte.

Dieser Widerspruch löst sich, wenn man das von Luch und Yeh (34) postulierte Modell betrachtet, mit dem diese Autoren ihre Ergebnisse von Messungen über die Kristallisation von Naturkautschuk erklären (34,45,69). Sie gehen davon aus, daß auch schon bei Zimmertemperatur in den isotropen Proben knötchenartige Strukturen mit Kettenfaltungen ("nodules") in die amorphe Matrix eingebettet sind, die aber noch nicht kristallisiert sind. Einzelne Ketten ("connecting chains") können hierbei verschiedene Knötchen untereinander und Knötchen mit der amorphen Matrix verbinden. Nach Orientierung und Kühlung auf tiefere Temperaturen kristallisieren diese vorgefalteten Strukturen und lagern sich - mit den Ketten in Verstreckrichtung - zu Lamellen aneinander an. Hieraus ergibt sich eine größere Beweglichkeit für die im Amorphen befindlichen Ketten zwischen den Kristallen, und damit eine Kraftrelaxation (34). Auch Luch und Yeh kommen so zu dem Ergebnis, daß die Ursache für die Spannungsrelaxation bei tiefen Temperaturen in der Bildung von Lamellenkristallen liegt.

Durch diese Spannungsrelaxation infolge der Bildung von Lamellenkristallen, bei der die amorphen Bereiche der Probe vollständig entlastet werden, erklärt sich auch das Verhalten der Proben beim Aufschmelzen mit freien Enden. Während anfangs hauptsächlich gestrecktkettige Kristalle aufschmelzen, bleibt das Gerüst der Lamellen weitgehend erhalten, die Probe schrumpft kaum. Erst wenn auch die Lamellen in verstärktem Maße aufschmelzen, schrumpft die Probe endgültig zusammen.

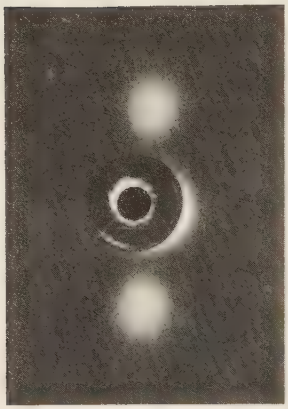
6. Verstrecken der kristallisierten Proben

In den bisherigen Messungen wurde die Kristallisationskinetik der temperaturinduzierten Kristallisation von Naturkautschuk untersucht. Zusammen mit detaillierten Untersuchungen des Schmelzverhaltens dieser Kristalle ergaben sich Aussagen über die aus dieser Kristallisation folgende Struktur. Bei abschließenden Messungen sollte nun noch das Verhalten dieser Kristallstrukturen unter Belastung, d.h. bei zusätzlicher Dehnung der Proben, verfolgt werden. Hierzu wurden einmal Röntgenmessungen durchgeführt, um strukturelle Änderungen festzustellen. Insbesondere sollten hierbei Aussagen über das Verhalten der Lamellen und Änderungen ihres Abstandes möglich sein. Parallel hierzu wurden mit verstreckungskalorimetrischen Messungen die beim Verstrecken auftretenden Wärmeeffekte verfolgt.

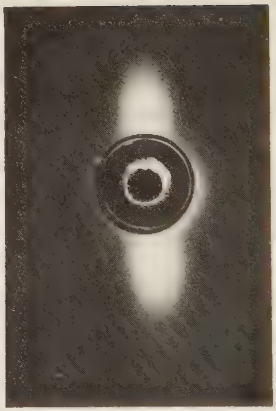
6.1 Röntgenmessungen

Ausführliche Röntgenmessungen an isotropen und orientierten vernetzten Naturkautschuk-Proben (das Material entsprach unseren mit 78 bezeichneten Proben) bei Temperaturen zwischen -25°C und Zimmertemperatur, wurden bereits von Luch und Yeh (69) durchgeführt. Diese Autoren fanden bei Dehnungen von 100 und 700 % bei Temperaturen unter dem isotropen Schmelzpunkt diskrete Kleinwinkelstreureflexe, hervorgerufen durch lamellare kristalline Strukturen. Die sich hieraus ergebende Langperiode stieg beim Aufheizen mit zunehmender Temperatur an, dieser Vorgang war reversibel (69).

Bei den hier durchgeführten Röntgenkleinwinkelaufnahmen wurden die Proben ca. 65 h bei -23 bis -26°C kristallisiert. Eine exaktere Temperierung war wegen Schwankungen der Raumtemperatur nicht möglich. Variiert wurden für die Messungen zum einen die Vernetzung der Proben (78 C, 77 C, 76 C), die Orientierung (100, 250, 300, 350 und 400 % Dehnung) und die Temperatur, bei der die Aufnahme gemacht wurde. Soweit ein Vergleich möglich ist, decken sich die Ergebnisse mit denen von Luch und Yeh. Abbildung 25 zeigt als Beispiel Kleinwinkelstreubilder einer 300 % verstreckten Probe (78 C) - 65 h bei -26°C kristallisiert - für zwei verschiedene Temperaturen: Abbildung 25a gibt die Aufnahme bei -26°C wieder, Abbildung 25b ist bei -1°C aufgenommen. Die entsprechenden Langperioden betragen 139 und 188 Å.



a)



b)

Abb. 25: Röntgenkleinwinkelaufnahmen einer 300 % verstreckten, bei -26°C kristallisierten Probe bei verschiedenen Temperaturen:
a) -26°C, b) -1°C.

Das Hauptgewicht unserer Untersuchungen lag auf den Messungen, bei denen die Proben nach der Kristallisation weiter verstreckt wurden. Alle Aufnahmen wurden mit dem Mikrodensitometer ausgewertet, die Bestimmung der Langperioden erfolgte durch direkte Anwendung des Braggschen Gesetzes.

Die Ergebnisse der Variation des Vernetzungsgrades sind in Abbildung 26 dargestellt. Aufgetragen ist die Langperiode L in Abhängigkeit von der Zahl der statistischen Ketteneinheiten m zwischen den Vernetzungspunkten. Die Proben haben jeweils einen Dehnungsgrad von 300%. Aufnahmen der am stärksten vernetzten Probe (75) waren wegen der sehr geringen Kristallisationsrate nicht möglich. Auch trotz der geringen Zahl von Meßpunkten zeigt die Auftragung mit steigendem Vernetzungsgrad deutlich ein Ansteigen der Langperiode.

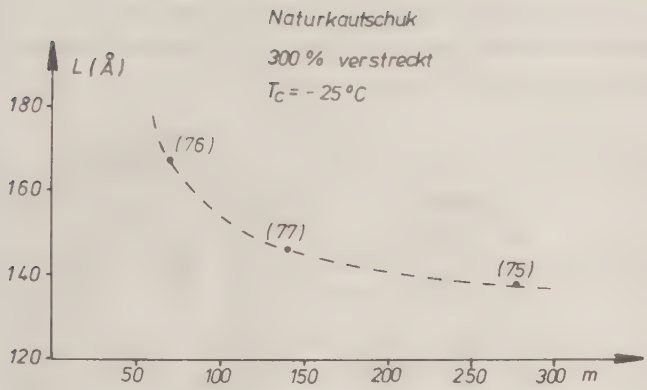


Abb. 26: Abhängigkeit der Langperiode L vom Vernetzungsgrad.

Der Orientierungsgrad hatte in dem untersuchten Bereich keinen Einfluß auf die Langperiode. Abbildung 27 zeigt für eine schwach vernetzte Probe (78 C) die Langperiode L in Abhängigkeit von der Dehnung α. Man erkennt ein Streuen der Werte um einen Mittelwert von 143 Å.

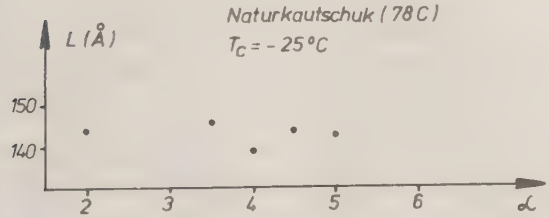


Abb. 27: Abhängigkeit der Langperiode L von der Dehnung α.

Für die Aufnahmen bei zusätzlicher Verstreckung der vororientierten Proben wurde der schwach vernetzte Naturkautschuk (78 C) benutzt. Nach 65 h Kristallisation wurden die Proben in Schritten von 6.5 % weiter verstreckt. Die Aufnahmen wurden bei der Kristallisationstemperatur von -23 bis -26°C jeweils im Anschluß an die Zusatzverstreckung gemacht. In den Abbildungen 28 und 29 sind einige der so

erhaltenen Aufnahmen aufgeführt. Der besseren Verdeutlichung halber werden nicht die Originalaufnahmen sondern die nach Auswertung mit dem Mikrodensitometer gewonnenen Darstellungen abgebildet.

Abb. 28: Kleinwinkelstreubilder einer 100 % verstreckten, bei -25°C kristallisierten Probe;
a) ohne Zusatzverstreckung, b) 15 % Zusatzverstreckung,
c) 37.5 % Zusatzverstreckung.

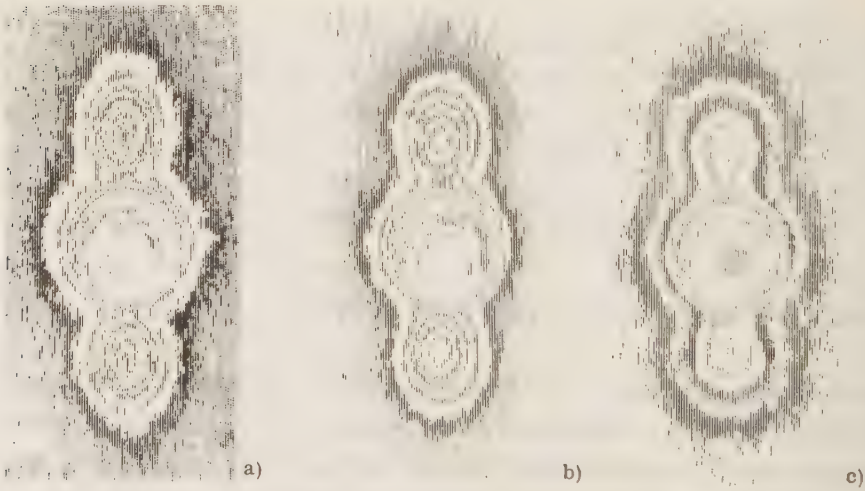


Abb. 29: Kleinwinkelstreubilder einer 400 % verstreckten, bei -25°C kristallisierten Probe;
a) ohne Zusatzverstreckung, b) 13 % Zusatzverstreckung,
c) 37.5 % Zusatzverstreckung.

Abbildung 28 zeigt die Aufnahmen einer 100 % verstreckten Probe: ohne Zusatzverstreckung (Abb. 28a), mit 13 % (Abb. 28b) und mit 37.5 % (Abb. 28c) Zusatzverstreckung. In den Abbildungen 29 a-c sind die entsprechenden Aufnahmen einer 400 % verstreckten Probe zu sehen. Alle Aufnahmen entstanden bei der gleichen Belichtungszeit von 2 h (Ausnahme: Abb. 28c mit 2.5 h), die Auswertung erfolgte mit gleicher Densitometereinstellung.

Bei den schwach orientierten Proben (100 % Dehnung) werden mit steigender zusätzlicher Dehnung die Streureflexe diffuser, die Intensität nimmt ab, die Reflexe werden breiter. Dieses Verhalten zeigt sich in etwas abgeschwächter Form auch bei stärker orientierten Proben (250 % Dehnung). Bei noch stärkerer Orientierung (400 % Dehnung) ergeben sich von vornherein schärfere Reflexe größerer Intensität. Die Abnahme der Streuintensität, das Diffuserwerden und die Verbreiterung der Reflexe tritt hier mit weiterer Zusatzverstreckung nicht in dem Maße auf, wie bei den weniger orientierten Proben.

Bei allen Orientierungsgraden nimmt mit steigender Zusatzverstreckung die Langperiode zu. In Abbildung 30 ist die sich jeweils ergebende Langperiode L gegen die Zusatzverstreckung für Proben von 100, 250 und 400 % Dehnung aufgetragen. Ausgehend von der Langperiode ohne Zusatzverstreckung wurde die prozentuale Änderung der Langperiode ΔL in Abhängigkeit von der Zusatzverstreckung bestimmt. Diese Werte sind in Abbildung 31 aufgetragen.

In beiden Abbildungen zeigt sich anfänglich für alle Proben mit steigender Zusatzverstreckung eine lineare Zunahme der Langperiode. Hierbei ist, wie aus Abbildung 31 zu sehen, die Zunahme der Langperiode etwas geringer als die Zunahme der Zusatzverstreckung. Die Änderung der Langperiode beträgt etwa 2/3 der Zusatzverstreckung. Oberhalb von 15-20 % zusätzlicher Verstreckung nimmt die Langperiode nicht mehr in diesem Maße zu, teilweise bleibt sie gleich oder wird sogar geringer.

Die Bestimmung der Langperioden ist durch die alleinige Anwendung des Braggschen Gesetzes zwar mit Fehlern behaftet. Aber der Einfluß der Primärstrahlstreuung zum Beispiel, den Luch und Yeh in ihrer Densitometerauswertung subtrahiert hatten (69), hat eher einen zu geringen Reflexabstand, d.h. zu große Langperioden zur Folge. Hierdurch ist also die Aussage der Abbildungen 30 und 31 nicht fälschlicherweise begründet.

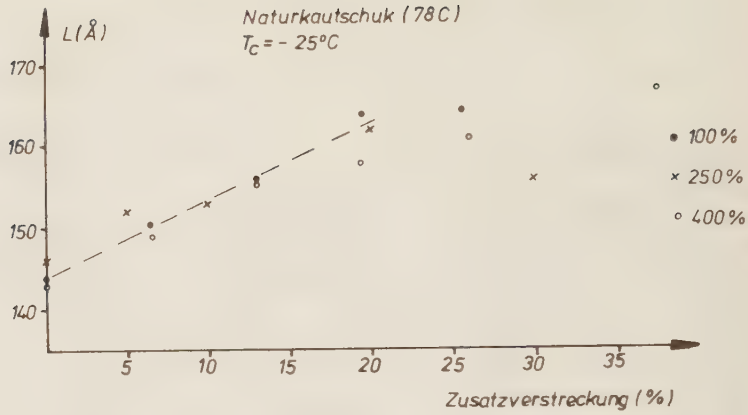


Abb. 30: Abhängigkeit der Langperiode L von der Zusatzverstreckung für unterschiedliche Orientierungsgrade.

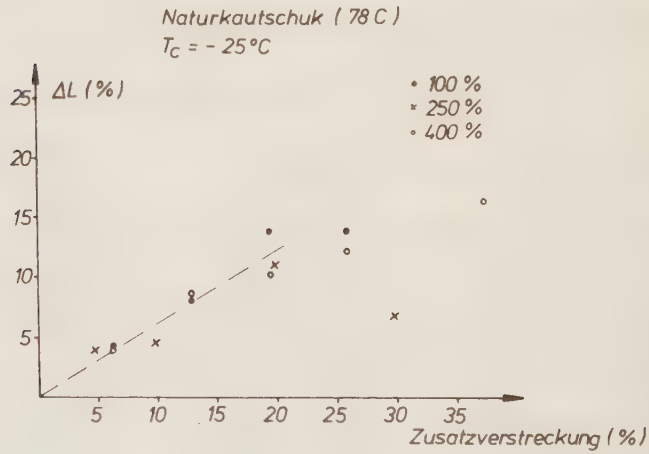


Abb. 31: Prozentuale Änderung der Langperiode Δ L in Abhängigkeit von der Zusatzverstreckung für unterschiedliche Orientierungsgrade.

6.2 Verstreckungskalorimetrische Messungen

Parallel zu den Röntgenmessungen wurden entsprechende Messungen mit dem Verstreckungskalorimeter durchgeführt. Verfolgt wurden die Wärmeeffekte, die beim weiteren Verstrecken von orientiert kristallisierten Proben auftreten. Schwach vernetzte Proben (78 C) von 30 mm Länge (200 % Dehnung) bzw. 22 mm Länge (250 und 300 % Dehnung) und 5.5 mm Breite, wurden bei Zimmertemperatur auf Dehnungsgrade von 200, 250 und 300 % verstreckt. Die Proben kristallisierten bei -20°C für 40 h (200 und 250 % Dehnung) bzw. 65 h (300 % Dehnung).

Das Einstellen der Kristallisationstemperatur erfolgte hierbei langsamer als bei den bisher beschriebenen Messungen, da die Einstellung im Verstreckungskalorimeter selbst erfolgte und die Masse des Aluminiumblocks eine schnellere Temperaturangleichung verhinderte. Andererseits hätte es auch wieder gänzlich neue Versuchsbedingungen geschaffen, wenn die Proben erst nach völliger Temperaturangleichung des Kalorimeters verstreckt worden wären, da die Kristallisation dann schon vorher eingesetzt hätte.

Nach der Kristallisation wurden die hierbei relaxierten Proben verstreckt und nach Abklingen der Wärmeeffekte wieder entlastet. Die Zusatzverstreckung wurde hierbei in Schritten von 2-3 % bis auf 25-28 % erhöht. Die Dehn- bzw. Entlastungsgeschwindigkeit betrug jeweils 1.25 cm/min . Die Abbildung 32 zeigt ein Beispiel der so erhaltenen Kraft- und Wärmestromkurven für eine 200 % verstreckte Probe. In Abbildung 32a ist eine geringe Zusatzverstreckung von 2.5 % dargestellt, in Abbildung 32b beträgt die Zusatzverstreckung 18 %.

Man erkennt bei geringer Zusatzverstreckung beim Dehnen einen endothermen und beim Entlasten einen etwa gleich großen exothermen Wärmeeffekt. Bei stärkeren zusätzlichen Dehnungen überlagert sich dem endothermen Effekt ein mit zunehmender Zusatzdehnung immer stärker werdender exothermer Wärmestrom, der auch nach Ende des Dehnvorgangs noch über die der Gerätekonstante zuzuordnenden Zeit hinaus anhält; beim Entlasten ist schließlich nur noch ein endothermer Effekt zu beobachten.

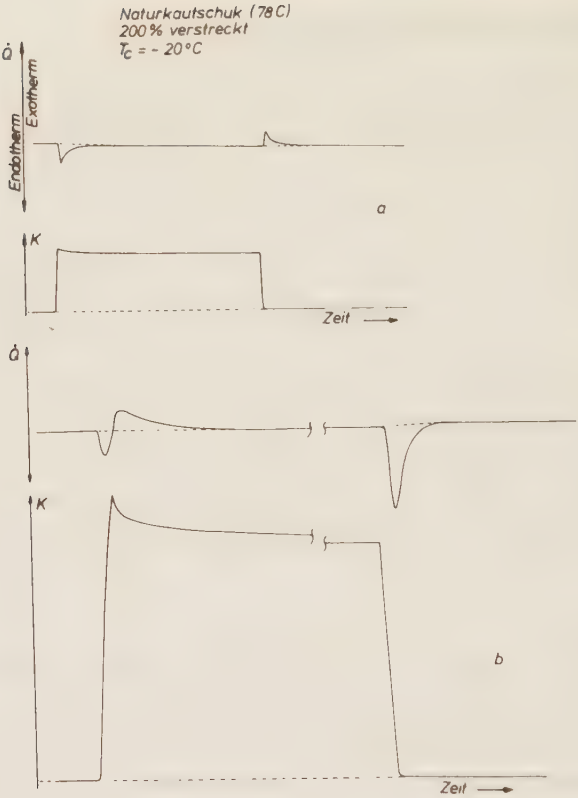


Abb.32: Kraft- und Wärmestromkurven beim zusätzlichen Verstrecken einer 200 % gedehnten, 40 h bei -20°C kristallisierten Probe;
a) 2.5 % Zusatzverstreckung, b) 18 % Zusatzverstreckung.

Die den exothermen Wärmeeffekten beim Dehnen entsprechenden Wärmemengen pro Masse sind in Abbildung 33 für Dehnungen von 200, 250 und 300 % gegen die Zusatzverstreckung aufgetragen. Man erkennt, daß dieser exotherme Effekt mit steigender Orientierung bei geringerer Zusatzverstreckung auftritt. Der Beginn liegt für 300 % Dehnung bei 8 %, für 200 % Dehnung bei 12% Zusatzverstreckung. Der weitere Verlauf unterscheidet sich dann für die unterschiedlichen Orientierungen nur noch unwesentlich. Diese exothermen Wärmeströme sind einer sich mit zunehmender Zusatzverstreckung verstärkenden Kristallisation zuzuordnen. Hierfür

spricht insbesondere das allmähliche Ausklingen nach Ende des Verstreckungsprozesses.

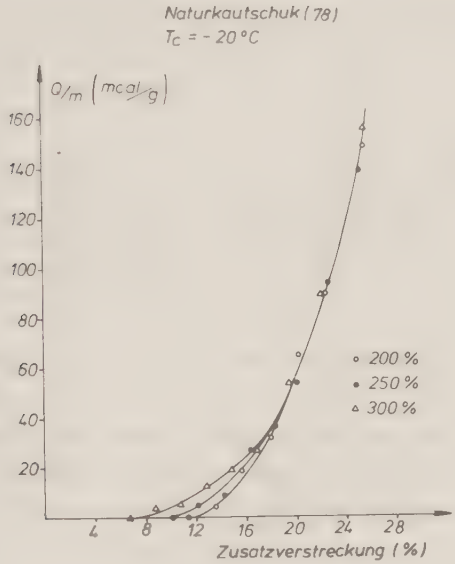


Abb.33: Exotherme Wärmemengen Q/m beim Dehnen in Abhängigkeit von der Zusatzverstreckung für Proben unterschiedlicher Orientierung.

Aus den Integrationen über die gemessenen Kraft- und Wärmestromkurven ergeben sich Deformationsarbeit und Deformationswärme. Hieraus läßt sich nach dem ersten Hauptsatz der Wärmelehre die Änderung der Inneren Energie der Probe bestimmen:

$$\Delta U = \Delta A + \Delta Q$$

Die so erhaltenen Werte sind für die 200 und 300 % verstreckten Proben in Abbildung 34 dargestellt (die Werte für 250 % Dehnung liegen dazwischen und sind der Übersicht halber nicht eingezeichnet). Aufgetragen ist die spezifische Innere Energie U/m gegen die Zusatzverstreckung. Die Innere Energie nimmt hiernach anfangs mit steigender Zusatzverstreckung stetig zu. Bei den Verstreckungsgraden, bei denen die Kristallisation einsetzt, verringert sich die Zunahme der Inneren Energie und erreicht schließlich ein Maximum, dessen Wert sich mit steigender Ausgangsorientierung der Probe erhöht. Mit eingezeichnet ist in diese Darstellung der Verlauf

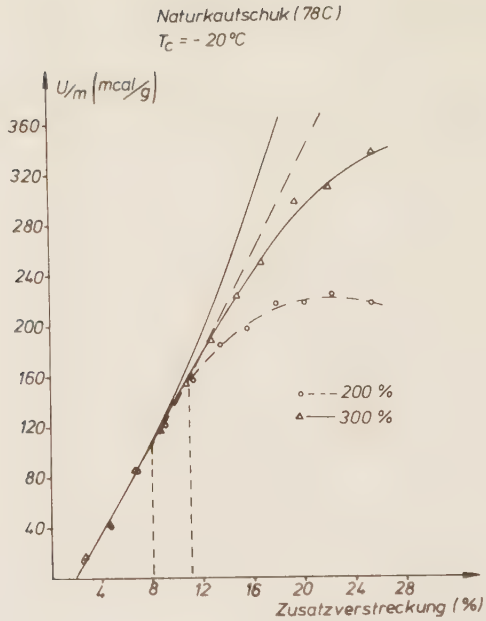


Abb.34: Spezifische Innere Energie U/m beim Dehnen in Abhängigkeit von der Zusatzverstreckung für Proben unterschiedlicher Orientierung.

der Inneren Energie, wie er sich ohne Dehnungskristallisation ergeben würde. Dieser Verlauf ist extrapoliert aus dem Verlauf der Arbeit und der endothermen Wärmemengen bei geringen Zusatzdehnungen. Entsprechend dem Einsetzen des exothermen Wärmestroms zeigt sich ein Abweichen der Werte der Inneren Energie von diesem Verlauf bei Zusatzverstreckungen zwischen 8 und 12 %, je nach Orientierungsgrad der Probe.

6.3 Diskussion

Bei der Deformation eines Stoffes ergibt sich für reversible Vorgänge aus der Thermodynamik folgender Zusammenhang zwischen Kraft und Wärmemenge (71) (zur näheren Ableitung siehe (72)):

$$\Delta Q = \beta \cdot T \cdot l \cdot \Delta K \qquad [6]$$

ΔQ = ausgetauschte Wärmemenge (endotherme Vorgänge mit positiven Vorzeichen)
β = linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient
T = Temperatur, bei der die Deformation erfolgt
l = Probenlänge
ΔK = aufgewendete Zugkraft

Nachdem wir bei den thermomechanischen Messungen einen positiven Ausdehnungskoeffizienten erhielten ($\beta = 4$ bis $10 \cdot 10^{-5}$/Grad), waren bei der zusätzlichen Verstreckung dieser Proben endotherme Wärmeströme beim Dehnen und exotherme Wärmeströme beim Entlasten zu erwarten, wie dies bei der thermoelastischen Verformung von Festkörpern der Fall ist (31). Dieses Verhalten zeigte sich für alle hier untersuchten Proben bei geringen zusätzlichen Dehnungen (siehe Abb. 32a).

Berechnet man mit Gleichung [6] aus einer Auftragung der zur Deformation nötigen Kraft gegen die umgesetzten Wärmemengen - diese Auftragungen verliefen bis etwa 7 % Zusatzdehnung linear - den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, so erhält man Werte zwischen $\beta = 2 \cdot 10^{-5}$ und $\beta = 3 \cdot 10^{-5}$/Grad. Trotz der Streuung der Werte für den Ausdehnungskoeffizienten vor allem bei der Bestimmung mit thermomechanischen Messungen, liegen dort die Werte auf jeden Fall höher als bei der Bestimmung mit dem Verstreckungskalorimeter. Die Gründe hierfür könnten darin liegen, daß bei den TMA-Messungen das Ausdehnungsverhalten hauptsächlich durch die Kristallstruktur bestimmt ist. Bei den verstreckungskalorimetrischen Messungen erfolgte durch die zusätzliche Verstreckung sicherlich auch eine stärkere Orientierung der Ketten in den amorphen Bereichen. Dies hat eine Erniedrigung der Entropie, d.h. exotherme Effekte zur Folge, die sich den anderen endothermen Effekten überlagern. Eine Aufteilung dieser unterschiedlichen Effekte ist nach den bisherigen Messungen nicht möglich, zumal außerdem noch die Möglichkeit besteht, daß bei der zusätzlichen Orientierung einige der bestehenden Kristalle zerstört werden; auch dieses würde sich als endothermer Wärmestrom auswirken.

Bei der Dehnung vergrößern sich die Abstände zwischen den Lamellenkristallen, wie aus dem Anwachsen der Langperiode zu ersehen ist. Hierbei werden mit stärkerer zusätzlicher Dehnung auch die Ketten im Amorphen weiter orientiert, so daß schließlich einige von ihnen kristallisieren. Wie aus den Messungen zu entnehmen ist, erfolgt das Einsetzen dieser Kristallisation in Abhängigkeit von der Grundorientierung der Probe, bei 300 % Dehnung schon bei 8 % zusätzlicher Dehnung, bei 200 % Dehnung erst bei 12 %. Hierin zeigt sich, daß bei stärkerer Orientierung der Proben auch die amorphen Bereiche stärker orientiert sind. Auch wenn diese nicht mehr unter Spannung stehen, wie die Schrumpfmessungen zeigen, so genügen bei höherer Orientierung doch geringere Zusatzdehnungen, um eine zusätzliche Kristallisation zu bewirken.

Bei zusätzlichen Dehnungen von 15-20 % hat für alle Orientierungsgrade die Kristallisation eingesetzt. Im gleichen Dehnungsbereich ist bei den Röntgenkleinwinkelmessungen in den Auftragungen der Langperiode gegen die Zusatzverstreckung ein Abknicken zu beobachten. Die Tatsache, daß oberhalb von 15 - 20 % Dehnung die Langperiode nicht mehr oder zumindest geringfügiger zunimmt, könnte also mit der hier stattfindenden Kristallisation zusammenhängen.

Ein Vergleich der Röntgenaufnahmen in Abbildung 28 und 29 zeigt weiterhin, daß einmal die Lamellen bei den stärker orientierten Proben (400 % Dehnung) stabiler und geordneter sind als bei den Proben mit geringerer Orientierung. Zum anderen deutet das Diffuserwerden und die Verbreiterung der Streureflexe auf ein Aufbrechen und/oder Abscheren der Lamellenkristalle hin. Diese Zerstörung von Teilen des Kristallgefüges ergibt einen dem exothermen Wärmestrom der gleichzeitigen Kristallisation entgegengesetzten Effekt. Daher wird ein Kristallisationsgrad von 1 % zu gering sein, wie er sich bei 26 % zusätzlicher Dehnung ohne Berücksichtigung der Entropiewärme aus den exothermen Wärmeströmen ergibt.

Beim Entlasten zeigt sich anfangs, dem endothermen Effekt beim Dehnen entsprechend, ein exothermer Wärmeeffekt. Bei höheren Zusatzverstreckungen erhält man beim Entlasten nur noch einen endothermen Effekt, die beim Dehnen zusätzlich gebildeten Kristallite schmelzen jetzt wieder auf.

Während sich die umgesetzten Wärmemengen beim Dehnen und Entlasten mit umgekehrten Vorzeichen größenordnungsmäßig etwa entsprechen, ist die beim Entlasten gewonnene Arbeit stets deutlich geringer als die beim Dehnen aufgewendete Arbeit. Dies ist auf die Relaxation im gedehnt gehaltenen Zustand zurückzuführen. So ergibt ein Vergleich der Änderung der Inneren Energie der Probe beim Dehnen und beim Entlasten, daß nach jedem Dehn- und Entlastungszyklus die Innere Energie der Probe sich vergrößert hat. Die Probe ist nach dem Entlasten nicht wieder ganz im Ausgangszustand. Dies zeigt sich auch an einer zwar geringen aber deutlichen Verlängerung (ca. 5 mm) der Probe am Ende der jeweiligen Dehnungsreihe.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Messungen über das Verhalten der temperaturinduziert kristallisierten Naturkautschuk-Proben bei zusätzlicher Verstreckung lassen sich sicherlich noch detaillierter fortführen. Dies ergäbe weitere Erkenntnisse über die während der Kristallisation gebildeten Strukturen, würde aber über den Rahmen dieser Arbeit hinausführen, die hauptsächlich der Kristallisationskinetik und dem Schmelzverhalten dieser Proben gewidmet war.

7. Zusammenfassung

Die Kinetik der temperaturinduzierten Kristallisation von Naturkautschuk wurde mit kalorimetrischen Methoden untersucht. Durch die Wahl der Untersuchungsmethode und der Kristallisationstemperatur war es - im Gegensatz zu bisherigen Messungen - möglich, allein die temperaturinduzierte Kristallisation klar getrennt von der dehnungsinduzierten Kristallisation zu verfolgen. Hierzu wurden vernetzte Naturkautschuk-Proben - isotrop und orientiert - über Zeiträume von wenigen Minuten bis zu mehreren Monaten kristallisiert. Danach wurde durch Aufschmelzen mit fest eingespannten Enden der jeweilige Kristallanteil der Proben bestimmt. Eine Auswertung der so erhaltenen Kristallisationsisothermen nach der Theorie von Avrami ergibt folgendes Bild der Kristallisationskinetik:

Im isotropen Zustand erfolgt die Kristallisation mit einem dreidimensionalen sphärischen Wachstum bei athermischer Keimbildung (Avrami-Exponent $n = 3$). Schon bei der geringen Orientierung von 100 % Dehnung ändert sich die Kristallisationskinetik. Es liegt jetzt ein eindimensionales Wachstum bei athermischer Keimbildung vor (Avrami-Exponent $n = 1$). Wir konnten bei orientierten Proben keine Abhängigkeit des Avrami-Exponenten von der Orientierung feststellen, der Wert blieb oberhalb 100 % Dehnung konstant und näherte sich nicht allmählich dem Wert 1, wie es andere Autoren fanden.

Bei langen Kristallisationszeiten zeigte sich für den Kristallisationsgrad der Proben ein Endwert von 40 - 45 %, der sich aus den Anteilen der dehnungsinduzierten und der temperaturinduzierten Kristallisation zusammensetzt. Dies bedeutet, daß bei Proben mit einer Orientierung von mehr als 250 % Dehnung, bei denen schon bei Zimmertemperatur dehnungsinduzierte Kristallisation erfolgt, sich der temperaturinduzierte Anteil entsprechend verringert.

Ausführlich untersucht wurde die Erscheinung des Doppelpeaks in den Schmelzendothermen beim Aufschmelzen der temperaturinduzierten Kristalle. Rekristallisation als Grund hierfür konnte ausgeschlossen werden. Messungen, bei denen die Vernetzung, die Orientierung und die Kristallisationszeit der Proben variiert wurden, führten zu folgendem Schluß: Der bei tieferen Temperaturen liegende Teil des Doppelpeaks ist dem Aufschmelzen von gestrecktkettigen Kristallen

zuzuordnen, während der bei höheren Temperaturen liegende Anteil von Lamellenkristallen herrührt.

Aus DSC-Messungen und thermomechanischen Messungen, bei denen die verstreckt kristallisierten Proben frei schrumpfen konnten, ließ sich folgern, daß die Spannungsrelaxation der Proben bei der Kristallisation bei tiefen Temperaturen auf die Bildung von Lamellenkristallen zurückzuführen ist. Diese Lamellenstruktur erwies sich als sehr stabil, ihr Schmelzpunkt ließ sich durch Tempern zu höheren Temperaturen verschieben. Erst wenn diese Lamellen in verstärktem Maße aufschmelzen, erfolgt das eigentliche Schrumpfen der Probe.

Abschließend wurde mit röntgenographischen und verstreckungskalorimetrischen Messungen das Verhalten der temperaturinduziert gebildeten Kristallstruktur orientierter Proben bei zusätzlicher Dehnung verfolgt.

8. Literaturverzeichnis

1) Göritz, D., F.H.Müller, Kolloid-Z., 251, 892 (1973)

2) Göritz, D., W.Sietz, F.H.Müller, Colloid & Polym.Sci., im Druck

3) Göritz, D., Dissertation, Marburg 1973

4) Göritz, D., F.H.Müller, Kolloid-Z., 251, 679 (1973)

5) Mitchell, J.C., D.J.Meier, J.Polym.Sci., A-2, 6, 1689 (1968)

6) Kawai, H., T.Oda, S.Tomita, I.Furata, 5th International Congress on Rheology, Kyoto, Japan, Oct.8,1968

7) Dunning, D.J., P.J.Pennels, Rubb.Chem.Technol., 40, 1381 (1967)

8) Sietz, W., Diplomarbeit, Marburg 1973

9) Sietz, W., D.Göritz, F.H.Müller, Colloid & Polym.Sci., 252, 854 (1974)

10) Yau, W., R.S.Stein, J.Polym.Sci., A-2, 6, 1 (1968)

11) Tanaka, Y., H.Tadokoro, Polymer Journal, 1, 656 (1970)

12) Wood, L.A., N.Bekkedahl, J.Appl.Phys., 17, 362 (1946)

13) Katz, I.R., Naturwiss., 13, 410 (1925)

14) Smith, K.J., A.Greene, A.Ciferri, Kolloid-Z., 194, 1, 49 (1964)

15) Stein, R.S., Polymer Preprints, 16, 2, 387 (1975)

16) Kim, H., L.Mandelkern, J.Polym.Sci., A-2, 6, 181 (1968)

17) Oono, R., K.Miyasaka, K.Ishikawa, J.Polym.Sci., (Phys.Ed.) 11, 1477 (1973)

18) Gent, A.N., Trans.Faraday Soc., 50, 521 (1954)

19) Candia, F., G.Romano, V.Vittoria, Makromol.Chem. 175, 2983 (1974)

20) Teitelbaum, B.J., N.I.Anoschina, Vysokomol.sojed., 7, 2112 (1965)

21) Roberts, D.E., L.Mandelkern, J.Am.Chem.Soc., 77, 781 (1955)

22) Gent, A.N., J.Polym.Sci., 18, 321 (1955)

23) Hammet, R.E., R.E.Wingard, J.E.Land, Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Devel., 4, 168 (1965)

24) Russel, E.W., Trans.Faraday Soc., 47, 539 (1951)

25) Godovsky, Y.K., G.L.Slonimsky, J.Polym.Sci.,(Phys.Ed.) 12, 1053 (1974)

26) Kim, H., L.Mandelkern, J.Polym.Sci., A-2, 10, 1125 (1972)

27) Edwards, B.C., J.Polym.Sci.,(Phys.Ed.) 13, 1387 (1975)

28) Angerer, G., Kolloid-Z., 245, 1, 369 (1971)

29) Morgan, R.J., L.R.G.Treloar, J.Polym.Sci., A-2, 10, 51 (1972)

30) Engelter, Ad., F.H. Müller, Kolloid-Z., 157, 89 (1958)

31) Dick, W., F.H.Müller, Kolloid-Z., 172, 1 (1960)

32) Engelter, Ad., F.H.Müller, Rheologica Acta, 1, 39 (1958)

33) Andrews, E.H., P.J.Owen, A.Singh, Proc.Roy.Soc., A 324, 79 (1971)

34) Luch, D., G.S.Y.Yeh, J.Polym.Sci.,(Phys.Ed.) 11, 467 (1973)

35) Goppel, Appl.Sci.Res. A1, 3 u. 18 (1949)

36) Yeh, G.S.Y., J.Macromol.Sci.-Phys., B8 (1-2), 241 (1973)

37) Avrami, M., J.Chem.Phys., 7, 1103 (1939),
" " " 8, 212 (1940),
" " " 9, 177 (1941)

38) Mandelkern, L., Crystallization of Polymers, McGraw-Hill, New York 1964

39) Wunderlich, B., Macromolecular Physics, Vol.2, Academic Press, New York 1976

40) Martin, G.M., L.Mandelkern, J.Appl.Phys. 34, 8, 2312 (1963)

41) Iguchi, M., T.Matsumoto, H.Tonami, T.Kawai, H.Maeda, S.Mitsuhashi, IUPAC-Konferenz, Tokio-Kyoto, Japan (1966)

42) Akana, Y., R.S.Stein, J.Polym.Sci.,(Phys.Ed.) 13, 2195 (1975)

43) Flory, P.J., J.Chem.Phys., 15, 397 (1947)

44) Andrews, E.H., J.Polym.Sci., A-2, 4, 668 (1966)

45) Luch, D., G.S.Y.Yeh, J.Appl.Phys., 43, 11, 4326 (1972)

46) Philips, P.J., B.C.Edwards, J.Polym.Sci., Letters Ed., 14, 449 (1976)

47) Göritz, D., Diplomarbeit, Marburg 1969

48) Lovering, E.G., D.C.Wooden, J.Polym.Sci., A-2, 7, 1639 (1969)

49) Prime, R.B., B.Wunderlich, L.Melillo, J.Polym.Sci., A-2, 7, 2091 (1969)

50) Harland, W.G., M.M.Khadr, R.H.Peters, Polymer, 13, 13 (1972)

51) Basset, D.C., R.Davitt, Polymer, 15, 721 (1974)

52) Booth, C., C.J.Devoy, D.V.Dodgson, I.H.Hillier, J.Polym.Sci., A-2, 8, 519 (1970)

53) Wunderlich, B., T.Arakawa, J.Polym.Sci., A-2, 2, 3697 (1964)

54) Mandelkern, L., J.G.Fatou, R.Denison, J.Justin, J.Polym.Sci., B, 3, 803 (1965)

55) Hoashi, K., T.Mochizuki, Makromol. Chem., 100, 78 (1967)

56) Hobbs, S.Y., C.F.Pratt, Polymer, 16, 462 (1975)

57) Boon, J., G.Challa, D.W. van Krevelen, J.Polym.Sci., A-2, 6, 1791 (1968)

58) Pelzbauer, Z., R. St. John Manley, J.Polym.Sci., A-2, 8, 649 (1970)

59) Holdsworth, P.J., A.Turner-Jones, Polymer,12, 195 (1971)

60) Sweet, G.E., J.P.Bell, J.Polym.Sci., A-2, 10, 1273 (1972)

61) Roberts, R.C., J.Polym.Sci., B, 8, 381 (1970)

62) Pae, K.D., J.A.Sauer, J.Appl.Polym.Sci., 12, 1901 (1968)

63) Liberti, F.N., B.Wunderlich, J.Polym.Sci., A-2, 6, 833 (1968)

64) Cooper, W., R.K.Smith, J.Polym.Sci., A, 1, 159 (1963)

65) Kardos, J.L., E.Baer, P.H.Geil, J.L.Koenig, Kolloid-Z., 204, 1 (1965)

66) Clough, S.B., J.Macromol.Sci., Phys., B4 (1), 199 (1970)

67) Bell, J.P., J.H.Dumbleton, J.Polym.Sci., A-2, 7, 1033 (1969)

68) Sieglaff, C.L., K.J.O´Leary, Polymer Preprints, 10, 57 (1969)

69) Luch, D., G.S.Y.Yeh, J.Macromol.Sci., Phys., B7 (1), 121 (1973)

70) Gaylord, R.J., D.J.Lohse, Polymer Preprints, 16, 2, 331 (1975)

71) Eucken, A., Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Bd. II, 2, 826, Leipzig 1949

72) Morbitzer, L., G.Hentze, R.Bonart, Kolloid-Z., 216, 137 (1967).

Lebenslauf

Am 23. September 1947 wurde ich, Wolfgang Sietz, als Sohn des Verwaltungsangestellten Heinrich Sietz und seiner Ehefrau Christa in Oldenburg i.O. geboren.

Von 1954 bis 1958 besuchte ich die Volksschule in Soltau. Danach wechselte ich auf das Gymnasium Soltau über, wo ich im September 1966 die Reifeprüfung ablegte. Anschließend leistete ich meinen Wehrdienst bei der Bundeswehr ab.

Im Sommersemester 1968 begann ich das Studium der Physik an der Technischen Universität Clausthal. Nach der Diplom-Vorprüfung im Oktober 1970 wechselte ich im Sommersemester 1971 an die Philipps-Universität Marburg. Hier bestand ich im Oktober 1972 die Diplom-Hauptprüfung. Anschließend fertigte ich im Institut für Polymere, Fachbereich Physikalische Chemie, bei Herrn Prof.Dr. F.H.Müller eine Diplomarbeit über das Thema "Das Schmelzverhalten von verstreckt gehaltenem Naturkautschuk" an. Die vorliegende Arbeit wurde 1973 ebenfalls unter der Anleitung von Herrn Prof.Dr. F.H.Müller begonnen.